

Neue Chinoniminium-Salze
und
Chinonmethide

Nesrin Sengüler

Diss
Pamchen
7024



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554004_0001

Neue Chinoniminium-Salze
und Chinonmethide

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Nesrin Sengüler
aus Istanbul

1984

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Grashey

Tag der mündlichen Prüfung: 14.6.1984

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1980 bis Oktober 1983 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für die wertvollen Ratschläge, das stetig fördernde Interesse am Fortgang dieser Arbeit und das mir entgegenbrachte Wohlwollen.

Für viele anregende Diskussionen und die kameradschaftliche Atmosphäre im Arbeitskreis danke ich meinen Kollegen. Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. H.-U. Wagner für zahlreiche HMO-Berechnungen.

Danken möchte ich ferner H. Mosig, S. Wunderlich, J. Buchweitz, A. R. Rotsch, J. Högerl und B. Obermeier für die experimentelle Mitarbeit im Rahmen ihres Forschungspraktikums.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch den Damen und Herren der mikroanalytischen, physikalischen und massenspektrometrischen Labors für die rasche und zuverlässige Anfertigung der Analysen und Spektren.

Herrn Dipl.-Chem. M. Nayibi danke ich für die Anfertigung der Formelbilder, Herrn Dipl.-Chem. W. Hübner für die Unterstützung beim Zusammenschreiben, Herrn Dipl.-Chem. H. Glöckner und Herrn Dr. H. U. Wagner für sorgfältiges Korrekturlesen.

Inhaltsverzeichnis

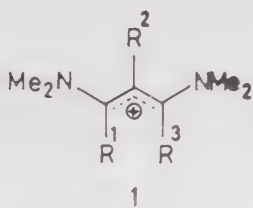
	Seite
A Einleitung und Aufgabenstellung	1
B Allgemeiner Teil	13
1. Versuche zur Synthese von 1-akzeptorsubstituierten cyclischen Vinamidiniumsalzen (Naphthochinoniminium-Salze)	13
1.1. Allgemeines	13
1.2. Synthese von cyclischen Vinamidiniumsalzen durch O-Alkylierung von Aminonaphthochinonen	16
1.2.1 Herstellung von Aminonaphthochinonen	16
1.2.2. IR-Spektren von Aminonaphthochinonen	19
1.2.3. Alkylierung von Aminonaphthochinonen	20
1.2.4. Umsetzung der Chinoniminium-Salze <u>37</u> und <u>38</u> mit sekundären Aminen	31
1.3. Alkylierung von Thiazinchinonen	37
1.3.1. Allgemeines	37
1.3.2. Alkylierung von <u>45</u>	38
1.3.3. Alkylierung von <u>53</u>	45
2. Umsetzungen der Salze <u>37</u> , <u>38</u> und <u>40</u> mit Nucleophilen	47
2.1. Allgemeines	47
2.2. Reaktionen der Salze <u>37</u> und <u>38</u> mit Nucleophilen	50
2.2.1. Carbanionen als Nucleophile	50
Herstellung von Chinonmethiden	
2.2.1.1. Reaktionen mit Malonsäurederivaten	50
2.2.1.2. Reaktionen mit Indandion	56
2.2.1.3. Herstellung der Fulvenderivate <u>87</u> und <u>88</u>	61

2.2.1.4. Reaktionen mit <u>89</u>	63
2.2.1.5. Reaktionen mit Benzthiazolium-iodid <u>92</u>	66
2.2.2. Stickstoff-Nucleophile	68
2.2.2.1. Reaktionen mit Dinitrophenylhydrazin	68
2.2.2.2. Reaktionen mit Anilin	70
2.2.2.3. Reaktionen mit 2-Aminobenzthiazol	71
2.2.3. Sauerstoff-Nucleophile	73
2.2.4. Schwefel-Nucleophile	75
2.3. Reaktionen von <u>40</u> mit Nucleophilen	76
3. Synthese von Benzochinoniminium-Salzen	79
3.1. Allgemeines	79
3.2. Alkylierungsversuche von Amino-p-benzochinonen	80
3.3. Alkylierung von Monoamino-p-benzochinone <u>120</u> und <u>121</u>	82
3.4. Alkylierung von Chinoniminen	85
3.5. Umsetzung von <u>128</u> mit Aminen	87
4. Versuche zur Herstellung von Benzoldikationen	89
4.1. Allgemeines	89
4.2. Synthese von <u>160</u> und <u>161</u> durch Alkylierung von Amino-o-benzochinonen	91
4.2.1. Herstellung von Amino-o-benzochinonen	91
4.2.1.1. Allgemeines	91
4.2.1.2. Umsetzungen von o-Benzochinonen mit 1.2-Diaminen	93
4.2.3. Alkylierung von Amino-o-benzochinonen	103

4.3.	Reaktionen von <u>161</u> mit Alkylierungsmitteln	108
4.4.	Reaktionen von <u>160</u> und <u>161</u> mit Nucleophilen "o-Benzochinonmethide"	108
4.5.	Umsetzung von <u>19</u> mit Alkylierungsmitteln	112
5.	Umsetzung von 2.4-Diphenyl-7-oxo-7-H-benzo- pyran (<u>171</u>) mit <u>36b</u>	117
5.1.	Allgemeines	117
5.2.	Umsetzung von <u>171</u> mit <u>36b</u>	118
6.	UV/Vis-Spektroskopische Untersuchungen eini- ger als Farbstoffe interessanter Verbindungen	120
6.1.	Allgemeines	120
6.2.	Herstellung von <u>184</u>	120
6.3.	Halochromie der Chinonimine	121
C.	Zusammenfassung	125
D.	Experimenteller Teil	131
E.	Literaturverzeichnis	165

A. Einleitung und Aufgabenstellung

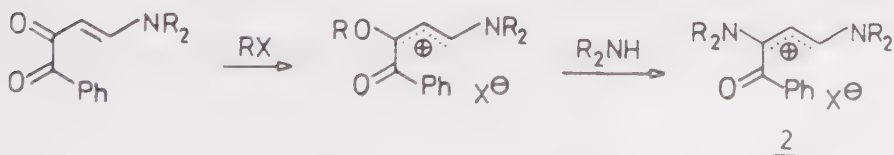
Kationische Allylsalze der allgemeinen Formel 1 werden als Monomethincyanine¹⁾, Streptocyanine²⁾, Trimethiniumsalze³⁾ oder Vinamidiniumsalze⁴⁾ bezeichnet. Bereits 1903 berichtete Claisen⁵⁾ über die Synthese eines solchen Salzes durch Umsetzung von Propargylaldehyd mit primären und sekundären Aminen. Diese Verbindungen haben als C₃-Bausteine eine beachtliche präperative Bedeutung gewonnen. Sie haben sich neuerdings als wertvolle Ausgangsmaterialien für Allene^{6,7)}, elektronenreiche Butadiene^{8,9)} und Heterocyclen¹⁰⁻¹⁵⁾ erwiesen.



R ¹	R ²	R ³
H	H	H
Me	H	Ph
NMe ₂	H	NMe ₂

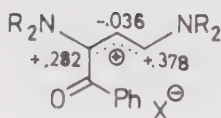
Über Verbindungen 1, die in 1-Position Akzeptorreste tragen war bisher nur wenig bekannt. Z. Arnold und Mitarbeiter stellten Salze von Typ 1 mit 1-p-Nitrophenyl¹⁶⁾ und 1-p-Cyanphenylgruppen¹⁷⁾ als Akzeptorresten dar. R. Sobotta¹⁸⁾ gelang es erstmals Salze 2, in denen ein Akzeptorrest direkt an das C-1 des Allylsystems gebunden ist, herzustellen. Ein Syntheseweg ist in Schema 1 wiedergegeben.

Schema 1

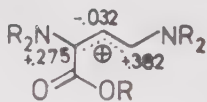


Um Zusammenhänge zwischen Ladung und Reaktivität in 2 zu erkennen, wurden die Ladungsdichten in einigen 1-akzeptorsubstituierten Vinamidiniumsalzen 2-4 nach der HMO-Methode berechnet¹⁹⁾ (s. Schema 2). Aufgrund der durch die Substituenten induzierten Ladungsverteilung darf man erwarten, daß diese Verbindungen mit "harten" Nucleophilen vorzugsweise am C-3 reagieren.

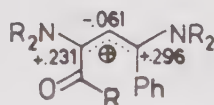
Schema 2 π -Ladungsdichten (HMO) einiger 1-akzeptorsubstituierter Vinamidiniumsalze



2

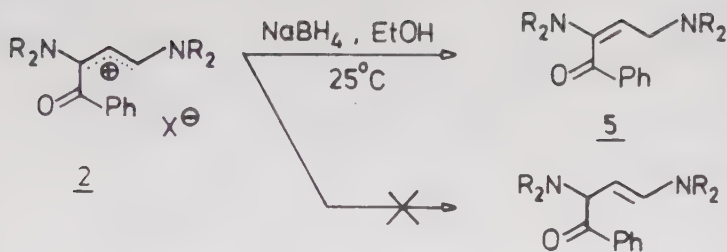


3

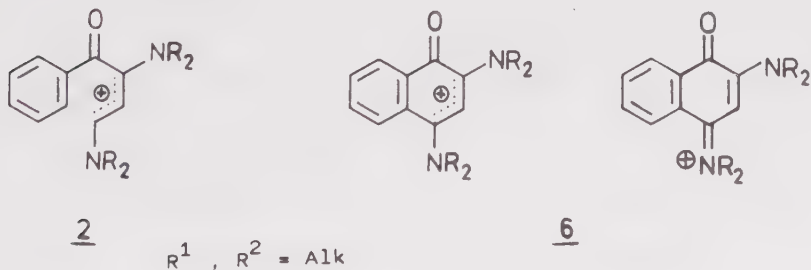


4

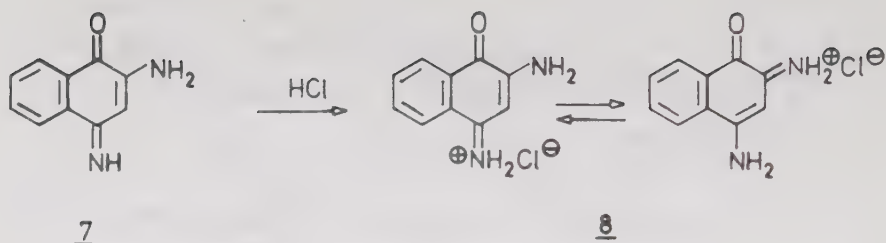
Nach dem von R.Gompper und H.U.Wagner formulierten Allopolarisierungsprinzip²⁰⁾ sind Änderungen der Regioselektivität eine Funktion der Änderung der Polarität des Systems. Hierbei wird vereinfachend angenommen, daß bei kinetisch kontrollierten Reaktionen von Ionen allein die Ladungskontrolle entscheidend sei. Das Allopolarisierungsprinzip bestätigt sich auch bei der Umsetzung von 2 mit Natriumborhydrid. Es entsteht dabei ausschließlich das Enamin 5 (Reaktion am C-3), was mit der Ladungsverteilung in 2-4 im Einklang steht.²¹⁾



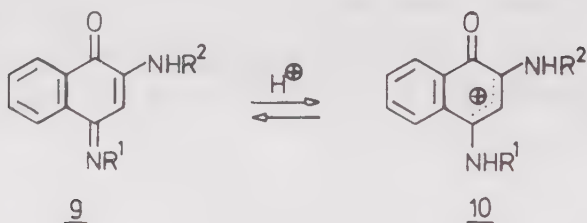
Die Konfiguration von 2 ist nicht genau bekannt. Verschiedene räumliche Anordnungen der Reste könnten eventuell die Reaktivität entscheidend verändern. Ein System, in dem die Lage der Substituenten fixiert ist, wäre z.B. das cyclische akzeptor-substituierte Vinamidiniumsalz 6. Bei 6 handelt es sich um ein Chinoniminiumsalz.



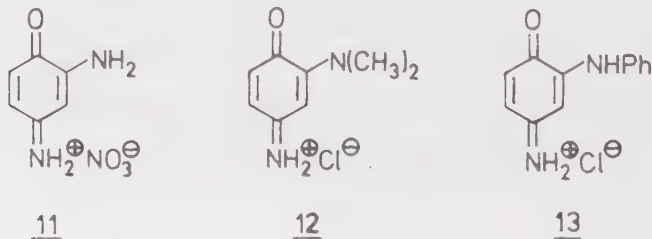
Dem Typ 6 ähnliche Systeme sind bekannt²²⁻²⁵). L.F.Fieser und M.Fieser beschreiben, daß die Aminonaphthochinonimine 7 im stark saurem Medium Salze 8 bilden²⁶).



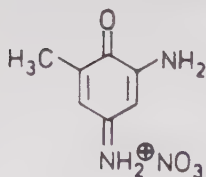
Bullock und Mitarbeiter berichten über die Protonierung von 9 in Trifluoressigsäure²⁷⁾ zu 10.



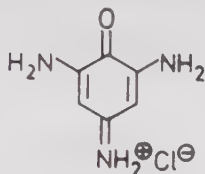
Schon 1906 synthetisierten Kehrman und Prager²⁸⁾ das Benzo-chinoniminiumsalz 11. Später gelang Piccard und Larsen²⁹⁾ die Synthese von 12 und 13. Diese Verbindungen stellen ebenfalls cyclische akzeptorsubstituierte Vinamidiniumsalze dar; sie sind monocyclische Analoga von 6.



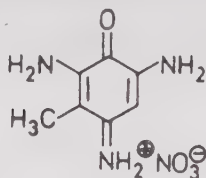
Weitere Verbindungen dieses Typs sind 14³⁰⁾, 15³¹⁾ und 16²⁸⁾.



14



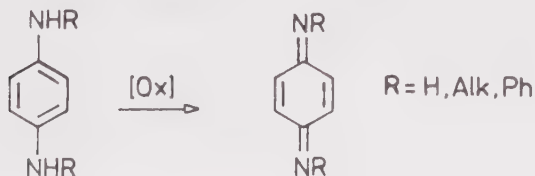
15



16

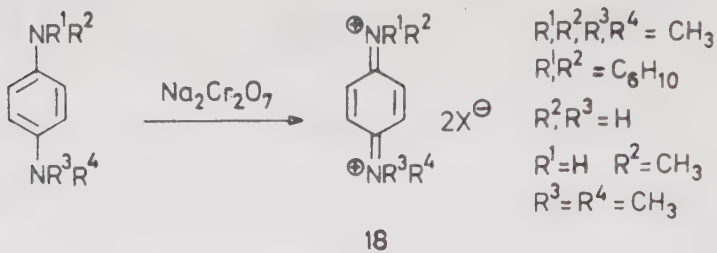
Die Chinoniminium-Struktur ist der Grundgerüst vieler Farbstoffklassen. Als Beispiele seien die in der Natur verbreitet vorkommenden Phenoxazonfarbstoffe³²⁻³⁵⁾ und das p-Benzochinon-anil genannt, das in der Farbfotographie Anwendung findet^{36,37)}.

Von großer technischer Bedeutung waren früher auch Farbstoffe, die als Chromophor das p-Benzochinondiimin enthalten³⁶⁾. Willstätter und Mitarbeiter³⁸⁻⁴⁰⁾ haben durch Oxidation von aromatischen Diaminen die Chinondiimine 17 erhalten.

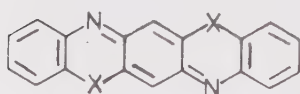


17

In einigen Fällen konnten die Chinondimine selbst nicht isoliert werden, dafür aber deren Salze. S.Hünig^{41,42)} gelang es, die chinoiden Oxidationsprodukte von N,N-Dialkyl-p-phenyldi-
aminen, die Salze 18, herzustellen.

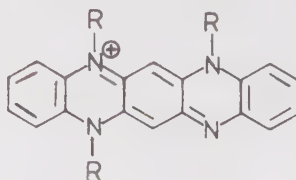


Weitere wichtige Vertreter der Farbstoffe mit Chinondiminstruktur sind das Fluorindin 19 ($\text{X} = \text{NR}$)⁴³⁻⁴⁵⁾ und seine Monoalkylierungsprodukte 20⁴⁶⁾. 20 färbt Naturfasern mit gro-
ßer Intensität.



$\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}$

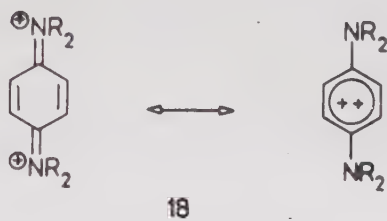
19



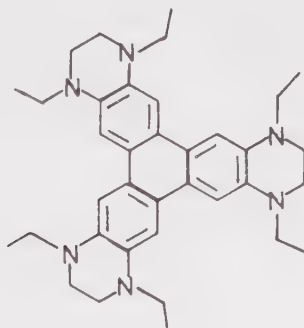
20

Bedeutung haben auch die Dioxazinderivate 19 ($\text{X} = \text{O}$), die als Pigmentfarbstoffe Anwendung finden^{47,48)}.

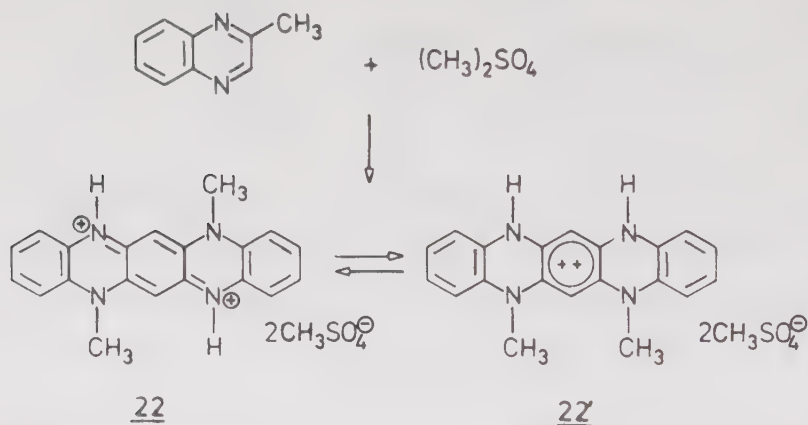
Chinondiiminium-Salze sind aber auch aus anderen Gründen von Interesse. Das Salz 18 läßt sich nämlich als Benzol-Dikation formulieren.



Das unsubstituierte Benzol-Dikation ist antiaromatisch und stabile Vertreter mit Triplett-Grundzustand wären im Hinblick auf ihre Eigenschaften als organische ferromagnetische Systeme von großer Bedeutung (vgl. Breslow⁴⁹). Breslow untersuchte in diesem Zusammenhang die Oxidierbarkeit symmetrisch donor-substituierter Benzole. Er stellte fest, daß z.B. das Hexakisdimethylamino-benzol infolge der nicht koplanaren Dimethylaminogruppen sich nicht zu einem Dikation oxidieren läßt. Dagegen läßt sich 2.3.6.7.10.11-Tris(N,N-ethylendiamino)-triphenylen (HET) 21 durch cyclische Voltammetrie bis zum Tetra-



Wahl, Le Bris und Berkowitch⁵⁰⁾ erhielten bei der Umsetzung von 2-Methyl-chinoxalin mit Dimethylsulfat die diprotonierte Fluorindin 22. Formal betrachtet stellt 22 ein vierfach donor-substituiertes Benzol-Dikation (22') dar.



Aufgabe dieser Arbeit war es,

die von R.Sobotta begonnenen Untersuchungen über akzeptor-substituierte Vinamidiniumsalze auf cyclische Verbindungen auszudehnen und deren Verhalten gegenüber Nucleophilen zu studieren,

die Elektronenspektren dieser als Farbstoffe interessanten Verbindungen zu untersuchen,

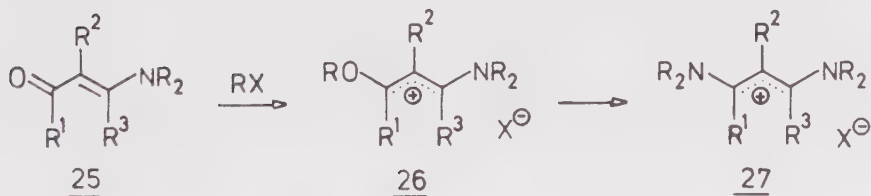
und über donorsubstituierte Chinone zu Benzoldikationen zu gelangen.

B. Allgemeiner Teil

1. Synthese von 1-akzeptorsubstituierten cyclischen Vinamidiniumsalzen. Naphthochinoniminium-salze.

1.1. Allgemeines

Die O-Alkylierung von N,N-disubstituierten Amiden 23⁵¹⁾ zu 24 oder von N,N-disubstituierten vinylogenen Amiden 25⁵²⁾ zu 26 ist bekannt. Nachfolgende nucleophile Substitution der Alkoxygruppe in 26 mit sekundären Aminen ergibt Vinamidiniumsalze 27. Nach dem gleichen Verfahren wurden akzeptorsubstituierte Vinamidiniumsalze 2-4, wie bereits in der Einleitung erwähnt, erstmals von R.Sobotta hergestellt und eingehend untersucht¹⁸⁾.



Zu Beginn dieser Arbeit gelang es E.Kujath⁵³⁾ kationische Gruppen als Akzeptoren in 27 einzuführen. Die Herstellung dieser Salze gelang ihm durch die Substitution des Chlors im Chlorvinamidiniumperchlorat 27g mit Phosphanen bzw. Pyridinen in Gegenwart von Natriumperchlorat. Aus 27g entsteht z.B. mit Triphenylphosphan das 1-Phosphonio-vinamidiniumsalz 27e. In Tabelle 1 sind einige akzeptorsubstituierte Vinamidiniumsalze angegeben.

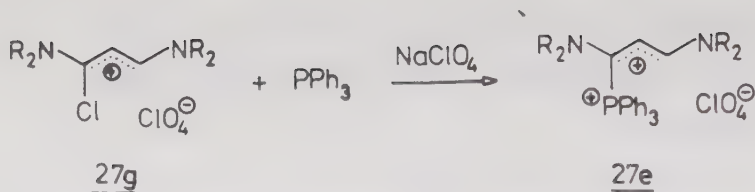
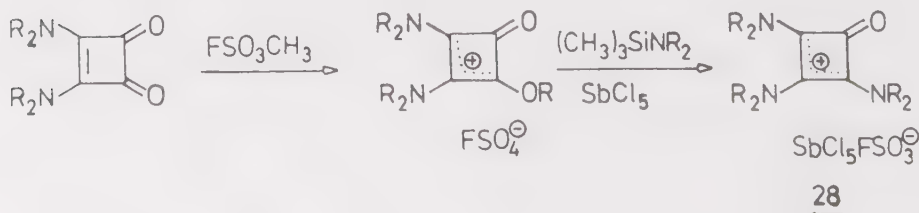


Tabelle 1 Einige typische akzeptorsubstituierte

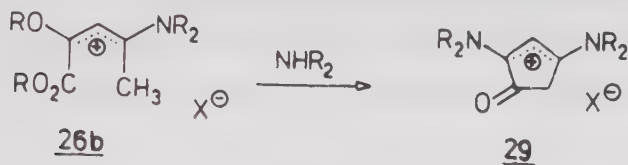
Vinamidiniumsalze 27 (R = CH₃)

<u>27</u>	R ¹	R ²	R ³	Lit.
a	CO ₂ Et	H	H	18
b	CO ₂ Et	H	CH ₃	18
c	COPh	H	H	18
d	⊕NC ₅ H ₅	H	H	53
e	⊕PR ₃	H	H	53
f	CN	H	H	54
g	Cl	H	H	55

Auch einige cyclische akzeptorsubstituierte Cyaninsalze wurden synthetisiert. Wie Seitz, Schmiedel und Sutismo⁵⁶⁾ und gleichzeitig Erhardt und Hünig⁵⁷⁾ zeigten, können, ausgehend von Quadratsäure-1.2 und 1.3-bisamiden sowie deren Thioderivaten, Cyclobutenylium-Kationen des Typs 28 durch Einführung weiterer Aminfunktionen dargestellt werden.



Fünfringcyaninsalze 29 hat R.Sobotta ausgehend von 26b mit überschüssigem Dimethylamin erhalten⁵⁸⁾.

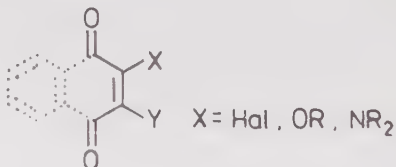


1.2. Synthese von cyclischen Vinamidiniumsalzen durch O-Alkylierung von Aminonaphthochinonen

1.2.1. Herstellung von Aminonaphthochinonen

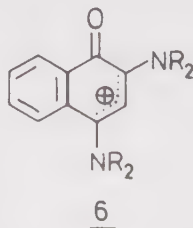
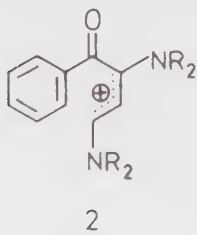
Aminonaphthochinone stellen nicht nur chinoide Verbindungen, sondern gleichzeitig vinyloge Amide dar. Chinone, die reaktive Gruppen X in β -Stellung zur Carbonylgruppe tragen, kann man allgemein als vinyloge Carbonsäurederivate ansehen. Aminonaphthochinone lassen sich

nicht nur aus den angeführten substituierten Chinonen herstellen, sondern auch aus den Chinonen selbst. Die schwach



basische Natur der Aminonaphthochinone entspricht ihrem Charakter als vinyloge Amide.

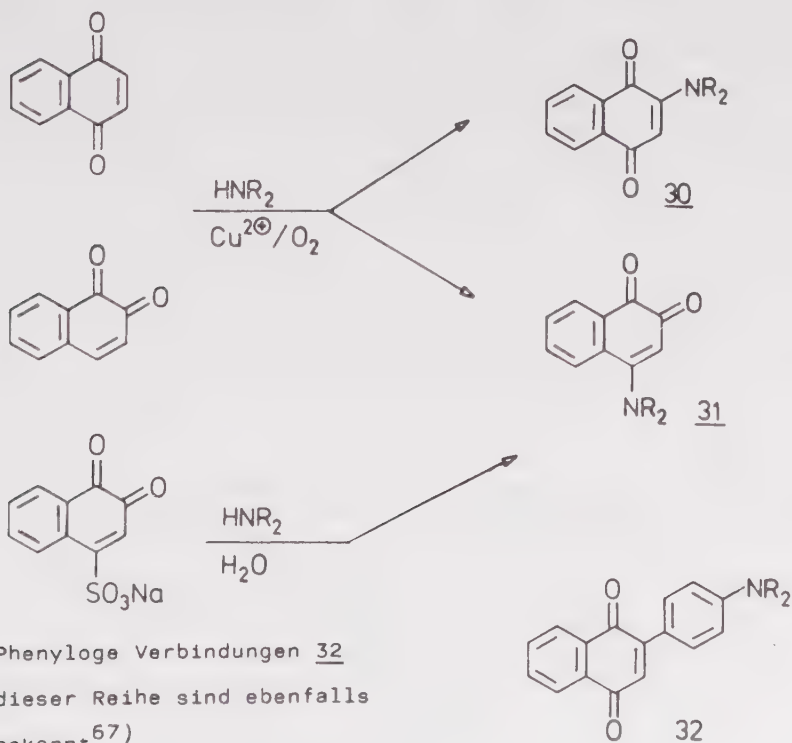
Als Ausgangsverbindungen für 6, die man sich formal durch Ring-schluß von 2 entstanden denken kann, bieten sich die Aminonaphthochinone an.



Sie sind in der Literatur eingehend beschrieben. Die Einführung von aliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch substituierten Aminogruppen in 1,4-Aminonaphthochinone und Derivate ist bekannt⁵⁹⁾.

Die wichtigste Methode zur Herstellung von Aminonaphthochinonen 30 und 31 ist die oxidative Einführung der Aminogruppe in Naphthochinone, wobei aliphatische Amine in Gegenwart von Luft-sauerstoff die besten Ergebnisse liefern⁶⁰⁻⁶³). Analog wurde die in der Literatur nicht beschriebene Diethylaminonaphthochinon (30, R=Et) hergestellt.

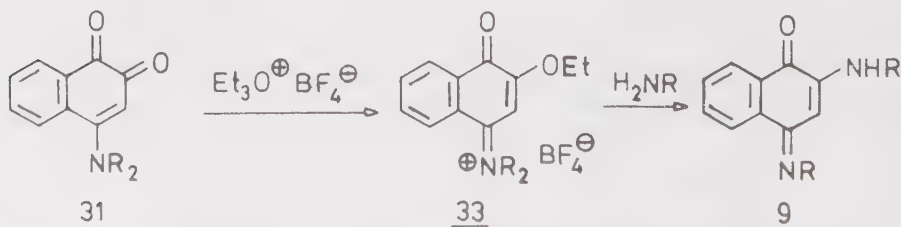
Der nucleophile Ersatz einer Sulfonsäuregruppe in 2-Stellung des 1.4-Naphthochinons oder in 4-Stellung des 1.2-Naphthochinons durch primäre oder sekundäre Amine ist für die Herstellung von Aminonaphthochinonen ebenfalls brauchbar⁶⁴⁻⁶⁶).



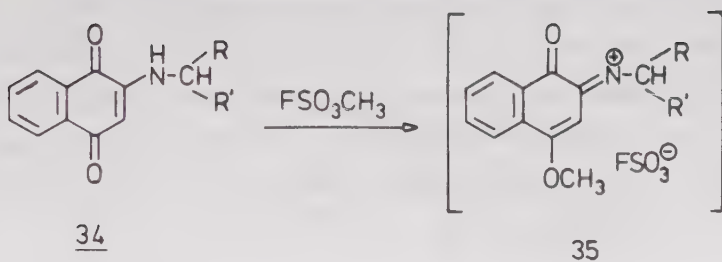
Chinone bzw. Chinonimine wurden unter mehreren Aspekten intensiv untersucht, nicht zuletzt wegen ihrer Farbigkeit; Viele Farbstoffe enthalten Chinone bzw. Chinonimine als Chromophor^{68,69}). Auch ihre pharmakologische Wirkung als Antimalariamittel⁷⁰⁻⁷²) oder als cytostatisch wirksame Substanzen⁷³) wurde untersucht. Z.B. 2.5-Bis-ethylenimino-benzochinon-(1.4)⁷⁴) sowie dessen besser verträglichen Alkoxy-Derivate⁷⁵) haben sich bei der Behandlung von chronischen Leukosen und Lymphogranulomatosen als wirksam erwiesen.

Verschiedene Autoren berichten über die Protonierung der Aminonaphthochinonimine (s. Einleitung). Bullock und Mitarbeiter²⁷) beschreiben zugleich auch eine neue Synthesemöglichkeit. An einem Beispiel zeigen sie, daß O-Alkylierung bei Aminonaphthochinonen vom Typ 33 möglich ist und daß die Umsetzung der dabei gebildeten, jedoch nicht isolierten Salze 33 mit primären Aminen die Chinonimine 9 liefert.

Da die Bildung von 33 als Zwischenstufe in Chemical Abstracts nicht zitiert ist, wurde diese Arbeit erst nach Abschluß der eigenen Untersuchungen durch Zufall gefunden.



Eine weitere während der Durchführung der eigenen Untersuchungen erschienene Arbeit⁷⁶) behandelt die Alkylierung von 34 zu 35. Aber auch 35 ist nicht isoliert worden.



1.2.2. IR-Spektren von Aminonaphthochinonen

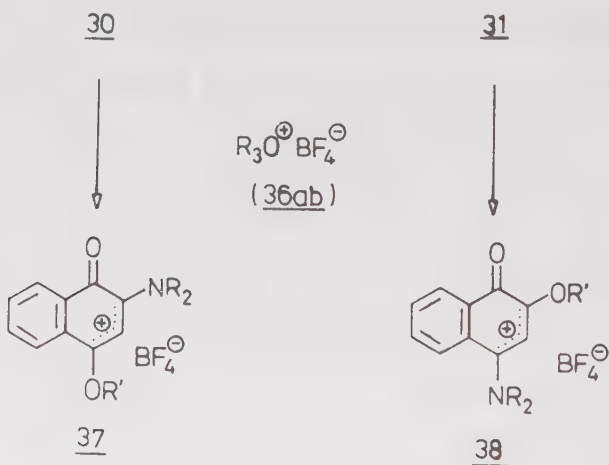
Die IR-Spektren von 30 und 31 zeigen im Gegensatz zu der einzigen starken C=O-Bande im Spektrum des Naphthochinons selbst oder des Chinonimins jeweils zwei Banden unterschiedlicher Intensität (s. Tabelle 2), wobei die Bande bei größerer Wellenzahl (und geringerer Intensität) der Carbonylgruppe in 1-Stellung zuzuordnen sein dürfte⁷⁷⁾. Das Auftreten einer Bande bei kleinerer Wellenzahl (und größerer Intensität) weist auf eine verminderte Bindungsordnung im 1.4-Aminonaphthochinon und in 2-Stellung im 1.2-Aminonaphthochinon hin. Diese befinden sich mit den freien Elektronenpaaren der Aminosubstituenten in Konjugation und lassen eine erhöhte Reaktivität des Carbonylzentrums gegenüber Elektrophilen erwarten.

Tabelle 2 IR-spektroskopische Daten von 30 und 31

Nr.	IR (KBr) (cm ⁻¹)	
	$\gamma_{\text{C=O}}$	γ
<u>30</u>	1675 1620	1580, 1550
<u>31</u>	1690 1620	1580, 1520

1.2.3. Alkylierung der Aminonaphthochinone 30 und 31

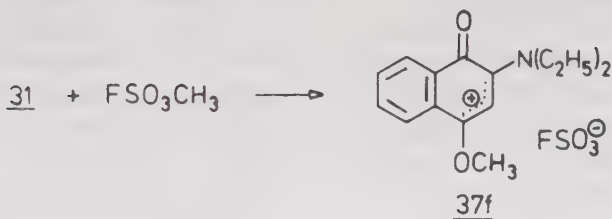
Wie nach dem Verhalten des Dimethylaminoacroleins⁵²⁾ gegenüber Alkylierungsmitteln erwartet, reagieren Aminonaphthochinone 30, 31 mit Trimethyl- bzw. Triethyloxoniumtetrafluoroboraten⁷⁸⁾ (36ab) in Methylenchlorid bei Raumtemperatur zu den donorsubstituierten Allylsalzen 37 und 38²⁷⁾.



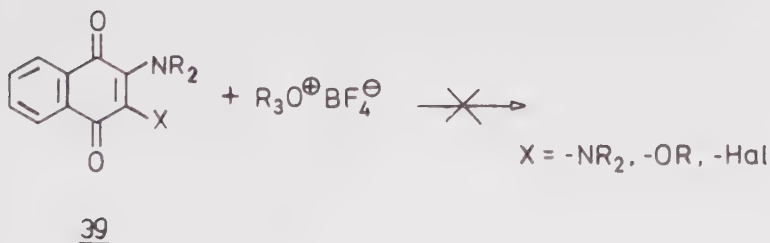
<u>37</u>	-NR ₂	R'
a	NEt ₂	Me
b	"	Et
c		Me
d	"	Et
e		Et

<u>38</u>	-NR ₂	R'
a	NEt ₂	Me
b	"	Et
c		Et

Mit Fluorsulfonsäuremethylester entsteht aus 31 das Salz 37f.



Mit Dimethylsulfat bei höheren Temperaturen entstanden keine reinen Produkte; mit Methyljodid findet keine Reaktion statt. Die Alkylierung von 30 gelingt nicht, wenn die 3-Stellung substituiert ist (39). Vermutlich ist hier die Reaktion sterisch gehindert.



Die Salze 37 und 38 sind farbig; sie lösen sich in polaren organischen Lösungsmitteln (z.B. Methylenchlorid, Acetonitril) und sind an der Luft stabil. Ihre spektroskopischen Daten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3 Spektroskopische Daten von 37 und 38

Nr.	$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}$)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/Vis (CH_3CN) λ (nm) (lgf)
<u>37a</u>	1.43 (t, 3H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 1.50 (t, 3H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 3.96 (q, 2H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 4.13 (q, 2H; $\text{N-CH}_2\text{-}$) 4.30 (s, 3H; O-CH_3) 6.43 (s, 1H; C-H) $7.60\text{-}8.13$ (m, 4H; Ar-H)	1690 1590 1550 1080	263 (4.37) 300 (3.95) 450 (3.71)
<u>37b</u>	(CDCl_3) 1.41 (t, 3H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 1.48 (t, 3H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 1.56 (t, 3H; $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$) 4.00 (dq, 4H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 4.56 (q, 2H; $\text{OCH}_2\text{-}$) 6.41 (s, 1H; C-H) $7.46\text{-}8.06$ (m, 4H; Ar-H)	1690 1590 1550 1080	265 (4.35) 305 (3.92) 465 (3.67)
<u>37c</u>	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 2.26 (s, 4H; NC_4H_8) 4.13 (m, 4H; NC_4H_8) 4.30 (s, 3H; OCH_3) 6.23 (s, 1H; C-H) $7.63\text{-}8.30$ (m, 4H; Ar-H)	1690 1600 1550 1060	262 (4.37) 303 (3.88) 450 (3.63)
<u>37d</u>	CDCl_3 1.53 (t, 3H; $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$) 2.13 (s, 4H; NC_4H_8) 4.36 (m, 4H; NC_4H_8) 4.53 (q, 2H; $\text{OCH}_2\text{-}$) 6.36 (s, 1H; C-H) $7.50\text{-}8.16$ (m, 4H; Ar-H)	1690 1600 1550 1050	265 (4.34) 300 (3.92) 460 (3.74)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	$^1\text{H-NMR: } \delta \text{ (ppm)}$ (CDCl_3)	IR (KBr) $\gamma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	UV/Vis (CH_3CN) $\lambda \text{ (nm) (lg } \epsilon \text{)}$
<u>37e</u>	1.56 (t, 3H; $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$) 1.96 (bs, 4H; $\text{C}_2\text{H}_4\text{-C}_3\text{H}_6$) 4.20 (m, 4H; $\text{C}_2\text{H}_4\text{-}$) 4.63 (q, 2H; $\text{O-CH}_2\text{-}$) 6.56 (s, 1H; C-H)	1690 1600 1550 1060	244 (4.32) 300 (3.73) 450 (3.61)
<u>38a</u>	(CDCl_3 / DMSO) 1.40 (t, 3H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 1.66 (t, 3H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 4.03 (s, 3H; O-CH_3) 4.20 (q, 2H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 4.23 (q, 2H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 6.96 (s, 1H; C-H) 7.70-8.33 (m, 4H; Ar-H)	1690 1610 1080	253 (4.13) 300 (4.17) 400 (S, 3.30)
<u>38b</u>	(CDCl_3) 1.50 (t, 3H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 1.71 (t, 3H; $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$) 4.16 (dq, 4H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 4.33 (q, 2H; $\text{OCH}_2\text{-}$) 6.80 (s, 1H; C-H) 7.70-8.33 (m, 4H; Ar-H)	1690 1610 1580	253 (4.16) 300 (4.17) 400 (S, 3.35)
<u>38c</u>	($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) 1.46 (t, 3H; $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$) 4.0-4.73 (m, 10H; $\text{OCH}_2\text{-}$) $\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$ 6.86 (s, 1H; C-H) 7.70-8.30 (m, 4H; Ar-H)	1690 1600 1050	252 (4.18) 315 (4.11) 400 (S, 3.72)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

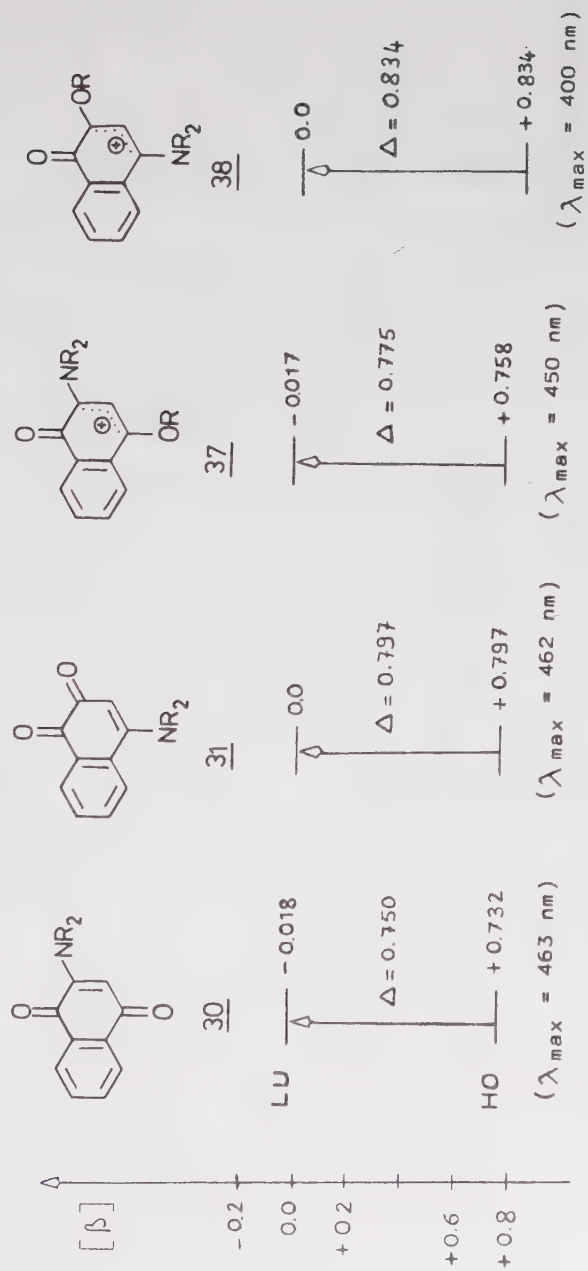
Nr.	$^1\text{H-NMR: } \delta \text{ (ppm)}$ ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}$)	IR (KBr) $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	UV/Vis (CH_3CN) $\lambda \text{ (nm) (lg } \epsilon \text{)}$
<u>37f</u>	1.43 (t, 3H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 1.51 (t, 3H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 3.95 (q, 2H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 4.13 (q, 2H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 4.30 (s, 3H; O-CH_3) 6.43 (s, 1H; C-H) 7.60-8.13 (m, 4H; Ar-H)	1690 1600 1590	245 (3.19) 300 (3.80) 450 (3.29)
bs: breites Singulett S: Schulter			

Die Elektronenspektren der orangeroten Salze 37 (z.B. 37a: $\lambda = 450 \text{ nm}$) und des Ausgangschinons 30 ($\lambda = 463 \text{ nm}$) unterscheiden sich nur wenig voneinander. Deutliche Unterschiede zeigen jedoch die gelben Salze 38 (z.B. 38a: $\lambda = 400(\text{S}) \text{ nm}$) im Vergleich zu dem Chinon 31 ($\lambda = 462 \text{ nm}$). UV/Vis-Daten der Aminonaphthochinone 30 und 31 sind in Tabelle 4 angegeben.

Die längstwellige Absorptionsbande des Salzes 38 ist eine Schulter bei 400 nm (s. Abb. 1). Wie man aus den HMO-Rechnungen (Schema 3) entnehmen kann, erfordert der HOMO-LUMO-Übergang bei 38 eine größere Energie als bei 30, 31 und 37. Dem entspricht die Beobachtung, daß 38 am "wenigsten farbig" ist. In Abbildung 1 sind auch die nach der PPP-Methode errechneten Bandenlagen und Intensitäten eingetragen. Nach diesen PPP-Rechnungen sollte die längstwellige Bande bei 38 um 44 nm kürzerwellig als bei 37 liegen und eine geringe Intensität haben.

Schema 3 Nach HMO* berechnete HOMO-und LUMO-Energien von

30, 31, 37 und 38



*Verwendete Heteroparameter

$$\alpha_x = \alpha_c + h_x \cdot \beta_{cc} \quad (\beta_{cx} = k_{cx} \quad \beta_{cc} = 1.0 \quad h_o = 1.5 \quad h_o = 2.0 \quad h_N = 1.0 \quad k_{co} = 1.0 \quad k_{CN} = 1.0)$$

Abbildung 1 Elektronenspektren von 37 und 38

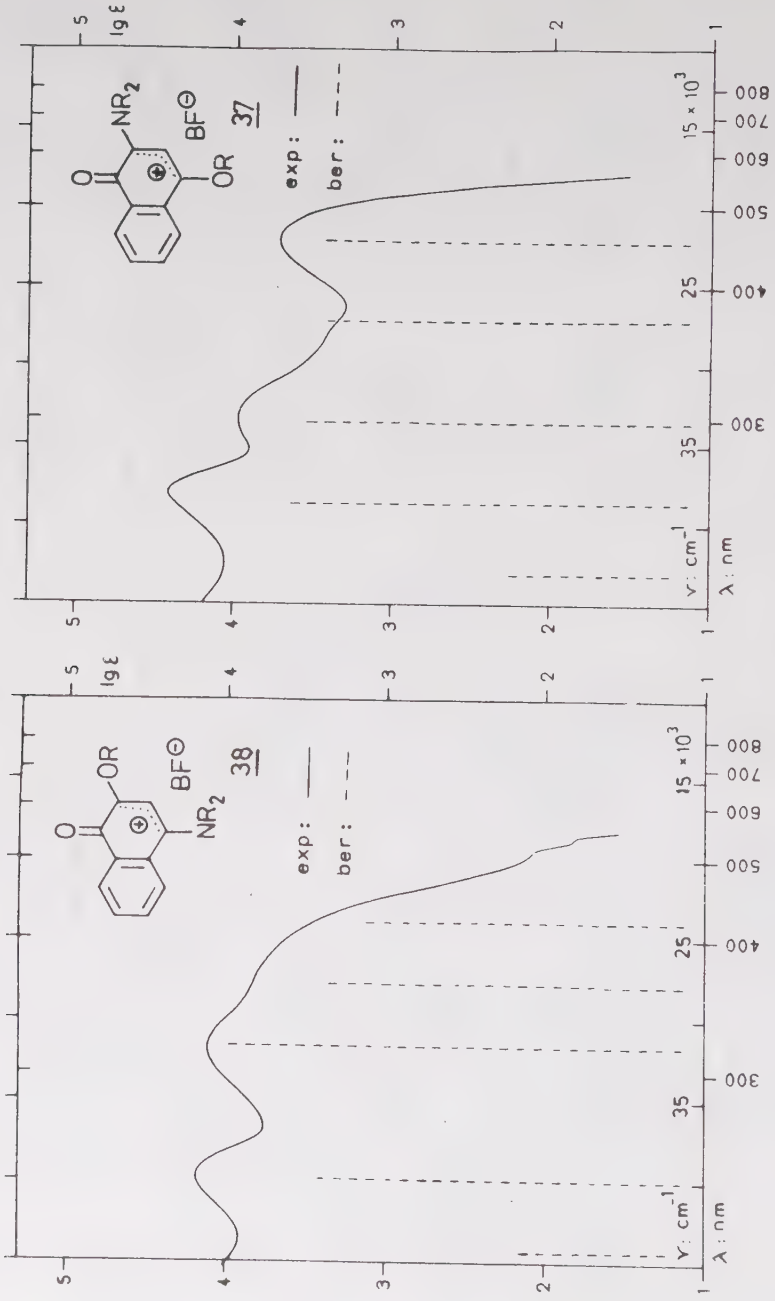
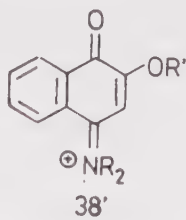
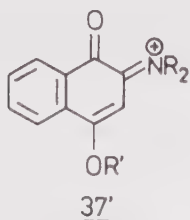


Tabelle 4 UV/Vis-spektroskopische Daten von 30 und 31 (R=Et)

UV/Vis (CH ₃ CN)			
λ (nm) (lgE)			
<u>30</u>	242 (4.23)	<u>31</u>	247 (4.24)
	277 (4.37)		284 (4.05)
	463 (3.56)		462 (3.66)

Eine denkbare N-Alkylierung von 30 bzw. 31 wird durch das Verschwinden der tieferliegenden der beiden C=O-Banden im IR-Spektrum ausgeschlossen (s.1.2.2.).

Im IR-Spektrum von 37 erscheint die CO-Bande bei größeren Wellenzahlen (1690 cm^{-1}) als in der Ausgangssubstanz 30 (1675 cm^{-1}). Bei 38 dagegen hat die CO-Bande die gleiche Lage wie bei 31 (1690 cm^{-1}). Dieser Befund ist zu verstehen, wenn man die dominierenden mesomeren Grenzstrukturen 37' und 38' betrachtet.



In 37' ist die Iminiumgruppe direkt an die CO-Gruppe gebunden und entfaltet daher einen sehr starken induktiven Effekt. Dies führt zu der beobachteten Verschiebung; 37' ist unmittelbar mit 31 vergleichbar. Beim Salz 38' ist die Iminogruppe weiter von der CO-Gruppe entfernt. Da im Chinon 31 die Carbonylgruppe

in Stellung 2 mit ihrem induktiven Effekt die Carbonylgruppe in Stellung 1 schon so beeinflusst, daß die CO-Bande bei 1690 cm^{-1} relativ hoch erscheint, führt hier die Alkylierung nicht mehr zu einer weiteren Verschiebung (vgl. Struktur 31).

Die Lage der Protonensignale im ^1H -NMR-Spektrum ist ein weiterer Beweis für die O-Alkylierung von 30 und 31. Die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten der Aminonaphthochinone 30 und 31 finden sich in Tabelle 5.

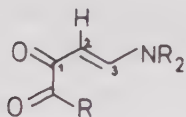
Tabelle 5 ^1H -NMR-spektroskopische Daten von 30 und 31
(R= Et)

^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm)	
<u>30</u>	<u>31</u>
1.30 (t, 6H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$)	1.30 (t, 6H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$)
3.46 (q, 4H; $\text{NCH}_2\text{-}$)	3.46 (q, 4H; $\text{NCH}_2\text{-}$)
5.80 (s, 1H; C-H)	5.93 (s, 1H; C-H)
7.40-8.03 (m, 4H; Ar-H)	7.40-8.10 (m, 4H; Ar-H)

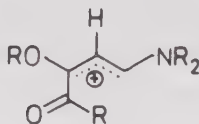
Im 1.4-Naphthochinon findet sich das Signal des "chinoiden" Protons (H^3) bei 6.95 ppm. In 30 findet man das betreffende Signal bei 5.30 ppm, d.h. um 1,15 ppm nach höheren Feldstärken verschoben. Dieser Wert entspricht den allgemeinen Substituenteneinflüssen⁵⁹).

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 38 ist strukturell vergleichbar mit dem Spektrum der Verbindung 26c, die durch Alkylierung von 25 erhalten wurde (s. Seite 11). In 31, der Ausgangsverbin-

ung, erscheint das Signal des "chinoiden" Protons bei 5.93 ppm, in 38 bei 6.80 ppm, also um 0.87 ppm tieffeldverschoben.



25



26c

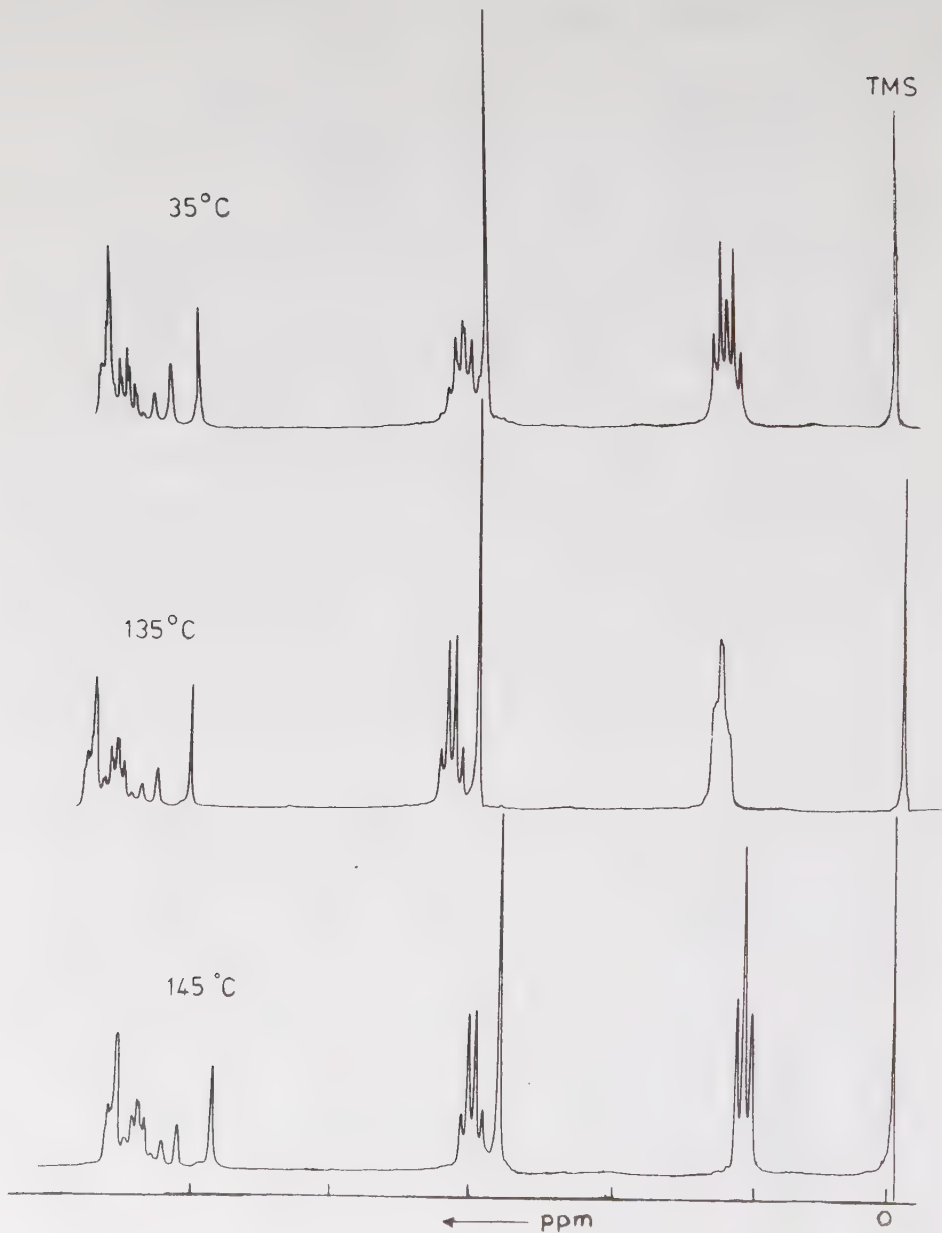
Beim Übergang von 25 (5.44 ppm) zu 26 (6.30 ppm) beobachtet man ebenfalls eine Tieffeldverschiebung des Signals von H^2 (um 0.86 ppm), das dem "chinoiden" Proton in 38 entspricht.

Die 1H -NMR-Spektren der Salze 37 und 38 unterscheiden sich u.a. in der Lage der Signale der Alkoxygruppen. Im 37 erscheint das Protonensignal der Methoxygruppe bei 4.30 ppm in 38 bei 4.03 ppm. Die Differenz von 0.27 ppm läßt sich mit dem induktiven Effekt der Carbonylgruppe erklären. Durch die benachbarte Carbonylgruppe wird die Methoxygruppe in 38 stärker beeinflusst (Hochfeldverschiebung) als durch die vinyloge Carbonylgruppe in 37. Dieser Effekt ist auch bei den IR-Spektren (s. Seite 25) beobachtet worden.

Die Signale der N-Ethylprotonen im 1H -NMR-Spektrum von 38a sind infolge der Rotationshinderung aufgespalten. Man findet bei Raumtemperatur zwei Triplets und zwei sich überlagernde Quartetts. Bei höheren Temperaturen verschwinden die Aufspaltungen (Abb.2). Bei 145 °C ist die Rotationshinderung vollständig aufgehoben; man sieht jeweils ein scharfes Triplett und ein Quartett bei 1.50 und 3.33 ppm.

Da sich 37a in D-Nitrobenzol ab 112 °C zersetzt, konnte die Koaleszenztemperatur der Ethylsignale hier nicht bestimmt werden.

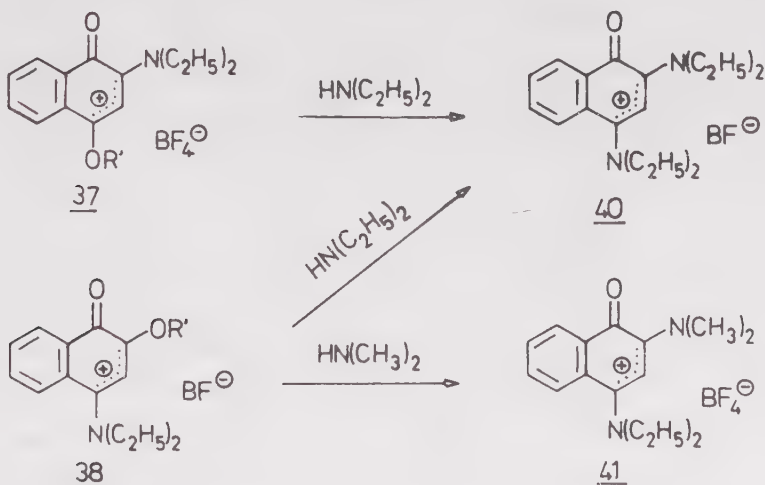
Abbildung 2 Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektren von 38a (aufgenommen in Deuteronitrobenzol)



1.2.4. Umsetzung der Chinoniminiumsalze 37 und 38 mit sekundären Aminen

Der Austausch einer Alkoxygruppe in Vinamidiniumsystem gegen Amine ist schon lange bekannt⁷⁹⁾. Auf diesem Wege wurden mehrere Vinamidiniumsalze, auch solche deren C-3-Einheit in einen Ring eingebaut ist, synthetisiert^{80,81)}.

Durch Umsetzung von 37 und 38 mit sekundären Aminen entstehen praktisch quantitativ die cyclischen Vinamidiniumsalze 40 und 41.



Die Umsetzung erfolgt schon bei Raumtemperatur unter Selbsterwärmung. Wichtig ist, daß man bei dieser Reaktion keinen Überschuß an Amin einsetzt. Bei Umsetzungen mit überschüssigem Amin traten Schwierigkeiten bei der Isolierung von 40 und 41 auf; das zunächst erhaltene Öl konnte nur schwer zur Kristallisation gebracht werden.

40 bzw. 41 sind orangerote Kristalle. Wie die Ethoxysalze 37 und 38 sind sie luft-und hydrolysestabil. Selbst nach zweitägigem Stehenlassen in 2N-Salzsäure konnte 40 unverändert wieder isoliert werden (spektroskopische Daten s.Tab.6).

Tabelle 6 Spektroskopische Daten von 40 und 41

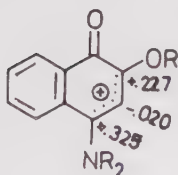
Nr.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) γ (cm^{-1})	UV/Vis (CH_2Cl_2) λ (nm) (lg ϵ)
<u>40</u>	1.33 (t, 3H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 1.38 (t, 3H; ") 1.46 (t, 3H; ") 1.51 (t, 3H; ") 3.73 (q, 2H; $\text{NCH}_2\text{-}$) *3.96 (m, 6H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 6.00 (s, 1H; C-H) 7.43-8.03 (m, 4H; Ar-H)	1690 1590 1540 1050	249 (4.20) 290 (4.25) 429 (3.99)
<u>41</u>	1.50 (t, 6H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 3.46 (s, 6H; NCH_3) 3.96 (q, 2H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 6.03 (s, 1H; C-H) 7.53-8.06 (m, 4H; Ar-H)	1690 1590 1540 1080	249 (4.27) 289 (4.29) 487 (3.70)
* Die Quartetts der Diethylaminogruppen liegen überlagert vor. Die genaue Zuordnung war nicht möglich.			

Bei der Reaktion von 37 bzw. 38 mit Aminen wird immer die Alkoxygruppe ausgetauscht; es lassen sich auf diese Weise auch verschieden substituierte Vinamidiniumsalze, wie 41, herstellen.

Die Vinylprotonensignale im Spektrum von 38 erscheinen bei höherem Feld als in den Spektren von 37 und 38. Diese Verschiebung ist ganz im Sinne der nach HMO berechneten Ladungsdichten; wie die Rechnung zeigt (Schema 4) liegt in Verbindung 40 am C-3 größte negative Ladungsdichte, woraus die Hochfeldverschiebung der Protonensignale resultiert.

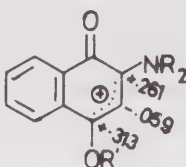
Schema 4 HMO-Ladungsdichten von Chinoniminiumsalzen

37, 38 und 40



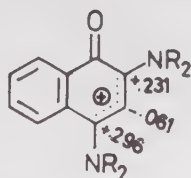
38

δ (ppm): 6.86-6.96



37

6.23-6.43



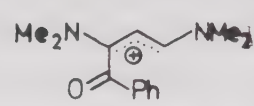
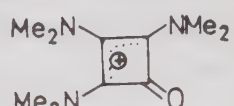
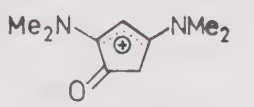
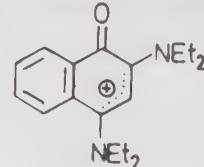
40

6.00-6.03

Die Tieffeldverschiebung, Aufspaltung und Verbreiterung der Protonensignale der Dialkylaminogruppen sprechen für eine starke Rotationshinderung aller C-N-Bindungen im Molekül. Besonders stark aufgespalten ist das Signal der Ethylprotonen jener Diethylaminogruppe, die in unmittelbarer Nähe der Carboxylgruppe steht.

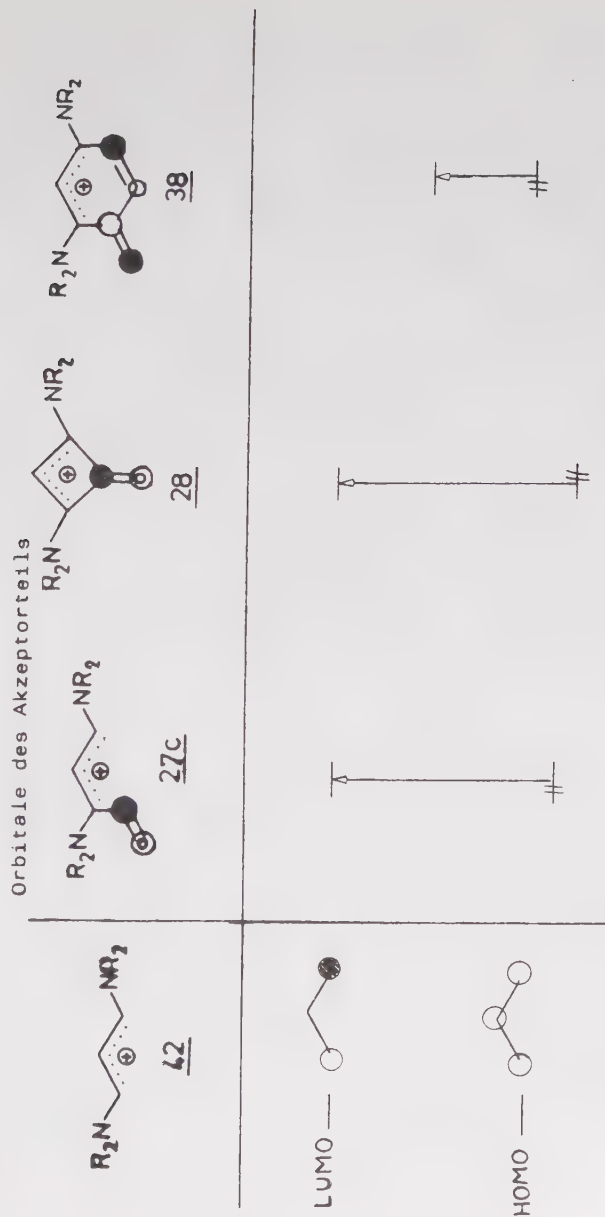
Die Cyaninsalze 27c-29 sind schwach gelb, 40 ist rot. Die bathochrome Farbverschiebung von 40 im Vergleich zu 27c-29 wird verständlich, wenn man sich die Orbitalschemata dieser Verbindungen ansieht (Schema 5).

Tabelle 7 Einige Cyaninsalze und ihre Absorptionsmaxima

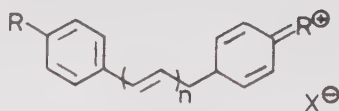
 <u>42</u> λ_{max} : 313 (nm)	 <u>27c</u> 319	 <u>28</u> 339
 <u>29</u> 359	 <u>40</u> 492	

Im Falle von 27c führt die Wechselwirkung des Akzeptororbitals mit dem HOMO und LUMO des Allylkations zu einer energetischen Absenkung der beiden Orbitale. Am stärksten wird das LUMO abgesenkt und dies hat eine Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstands im Vergleich zu 42 zur Folge, also eine bathochrome Verschiebung. Das gleiche gilt für 29. Aus der Wechselwirkung des Akzeptororbitals von 28 mit dem LUMO des Allylkations resultiert allein eine Absenkung des HOMO's und damit eine hypsochrome Farbverschiebung. Dagegen führt die Wechselwirkung der Orbitale des Akzeptorteils von 40 mit dem LUMO des Allylkations zu einer Absenkung des LUMO's, während das HOMO energetisch gleich bleibt. Daraus resultiert eine bathochrome Verschiebung.

Schema 5 Orbitalschema von 27c - 40



Das Absorptionsmaximum von 40 ist gegenüber dem von 37a um 38 nm und dem von 38a um 92 nm bathochrom verschoben (s. Tab.4 und 6). Allgemein verursacht der Ersatz von Alkoxygruppen in Cyaninsalzen durch Dialkylaminogruppen eine bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums; ein Beispiel dafür sind die Farbstoffe 43 und 44.^{83,84)}



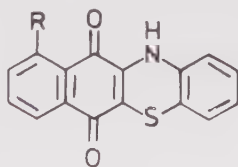
43: R=OMe

44: R=NMe₂

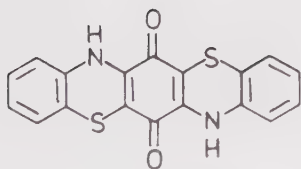
1.3. Alkylierung von Thiazinchinonen

1.3.1. Allgemeines

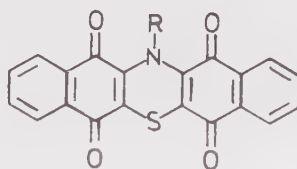
Um Herauszufinden wie groß der Anwendungsbereich der Alkylierung von Aminochinonen ist, wurden die gut zugänglichen Thiazinchinonen des Typs 45⁸⁵⁾, 46^{86,87)} und 47⁸⁸⁾ eingesetzt. Diese formal dem Anthrachinon nahestehenden Verbindungen haben den Charakter von Küpenfarbstoffen⁸⁹⁾. Besonders die Verbindungen 45, die in peri-Stellung zu einem der Carbonylsauerstoffatome eine Alkyl-oder Arylaminogruppe enthalten, zeigen eine große Affinität zur tierischen Fasern und liefern auf Wolle kräftige und echte Färbungen⁸⁶⁾.



45



46

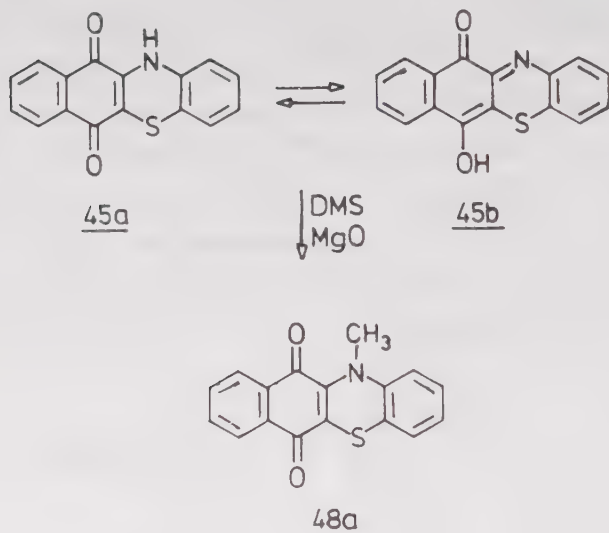


47

Während die Verbindungen 46 und 47 einer Alkylierung mit verschiedenen Alkylierungsmitteln nicht zugänglich waren, läßt sich die ebenfalls sehr schwer lösliche Verbindung 45 leicht alkylieren.

1.3.2. Alkylierung von 45

Die Verbindung 45 läßt sich nach Fries und Kerkow⁸⁵⁾ mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Magnesiumoxid zu 48a umsetzen.



Mit "harten" Alkylierungsmitteln wie Trialkyloxoniumtetrafluoroborat (36ab), oder Fluorsulfonsäuremethylester konnte man erwarten, daß bei 45 wie bei 30 oder 31 eine O-Alkylierung eintritt und 49 entsteht. Die Alkylierung des blauen Farbstoffs 45 (zur Tautomeriefrage s. Seite 41) mit 36ab in Methylenchlorid liefert nach einer Woche bei Raumtemperatur orange, schwerlösliche Salze, bei denen es sich um die N-Alkylierungsprodukte 50 handelt (spektroskopische Daten s. Tab. 8).

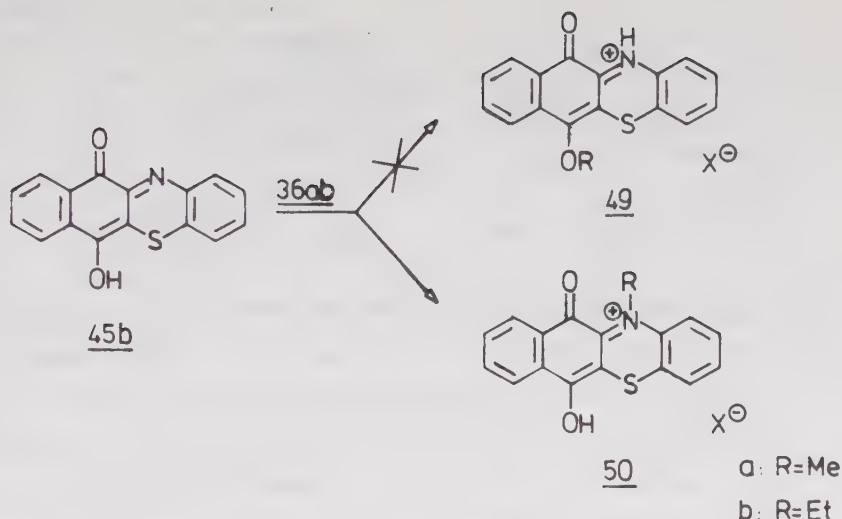
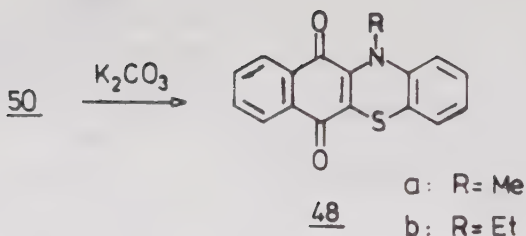


Tabelle 8 Spektroskopische Daten von 50

Nr.	$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/Vis (DMSO) λ (nm) ($\lg \epsilon$)
<u>50a</u>	3.16 (s, 3H; N-CH_3) 7.70-8.40 (m, 8H; Ar-H)	1670 1595 1070	
<u>50b</u>	1.33 (t, 3H; $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$) 3.46 (q, 2H; N-CH_2) 7.60-8.40 (m, 8H; Ar-H)	1665 1600 1080	280 (4.47) 517 (4.80)

Mit wässrigem Kaliumcarbonat erhält man aus 50 die Neutralverbindung 48; diese sind rotviolette Kristalle, leicht löslich in polaren organischen Lösungsmitteln. Das gleiche Elektronenspektrum wie 48 liefert 50 in Dimethylsulfoxid, das heißt 50 wird in Dimethylsulfoxid deprotoniert.



Aus 48 erhält man mit 36 ein orangefarbenes Kristallpulver, das nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Gemisch von (überwiegend) 51 (O-Alkylierung) und 52 (N-Alkylierung) darstellt. Erhitzt man das Gemisch aus 51 und 52 mit Pyridin, dann tritt Farbänderung von orangerot nach blau ein und es entsteht aus 51 die dunkelblaue Verbindung 53. Die Struktur von 53 ist durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eindeutig festgelegt. In 53a erscheint ein Methylsignal bei 3.53 ppm, in der isomeren Verbindung 48 bei 2.56 ppm. Die tiefe Lage der Methylsignale in 53 schließt damit eine N-Methylderivat aus. Die spektroskopischen Daten von 48 und 51-53 sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9 Spektroskopische Daten von 48 und 51-53

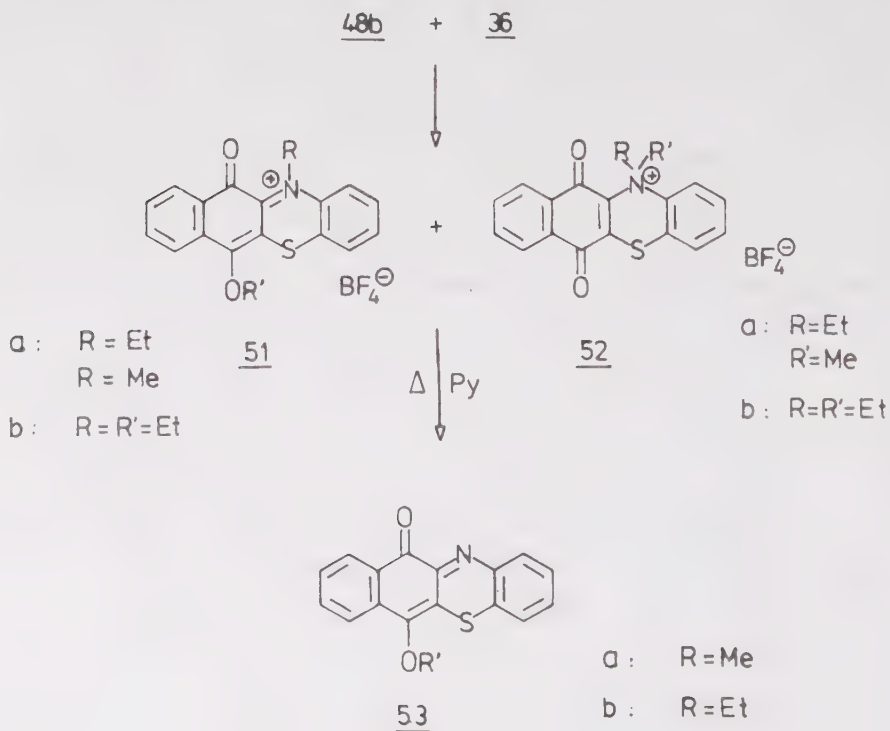
Nr.	$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm) (CDCl_3)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/Vis λ (nm) (lgE) (CH_3CN)
<u>48a</u>	2.56 (s, 3H; NCH_3) 7.1-8.23 (m, 8H; Ar-H)	1680 1590 1500	278 (4.21) 310 (4.10) 505 (3.70)

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Nr.	$^1\text{H-NMR } \delta (\text{ppm})$ (CDCl_3)	IR (KBr) $\nu (\text{cm}^{-1})$	UV/Vis $\lambda (\text{nm}) (\lg \epsilon)$ (DMSO)
<u>48b</u>	1.13 (t, 3H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 2.83 (q, 2H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 7.16-8.26 (m, 8H; Ar-H)	1680 1590 1500	282 (4.30) 515 (3.80)
<u>51a</u>	($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) 1.36 (t, 3H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 3.40 (q, 2H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 4.20 (s, 3H; OCH_3) 7.56-8.33 (m, 8H; Ar-H)	1670 1630 1590 1080	(CH_3CN) 260 (4.48) 310 (4.72) 452 (4.58)
<u>51b</u>	($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) 1.33 (t, 3H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 1.55 (t, 3H; $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$) 3.33 (q, 2H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 4.80 (q, 2H; $\text{OCH}_2\text{-}$) 7.50-8.26 (m, 8H; Ar-H)	1665 1640 1590 1080	(CH_3CN) 262 (4.25) 320 (3.75) 455 (3.68)
<u>52a</u>	($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) 1.63 (t, 3H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 3.16 (s, 3H; NCH_3) 4.93 (q, 2H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 7.70-8.40 (m, 8H; Ar-H)	1665 1640 1590 1080	(CH_3CN) 260 (4.48) 310 (4.72) 452 (4.58)
<u>52b</u>	($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) 1.30 (t, 6H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 3.30 (q, 2H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 3.33 (q, 2H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 7.46-8.23 (m, 8H; Ar-H)	1663 1600 1590 1080	(DMSO) 280 (4.20) 310 (4.10) 515 (3.78)

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Nr.	$^1\text{H-NMR } \delta(\text{ppm})$ (CDCl_3)	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV/Vis $\lambda(\text{nm})(\lg \epsilon)$ (CH_3CN)
<u>53a</u>	3.53 (s, 3H; OCH_3) 6.63-8.16 (m, 8H; Ar-H)	1670 1630 1600	240 (4.36) 312 (4.30) 630 (3.15)
<u>53b</u>	1.26 (t, 3H; $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$) 4.00 (q, 2H; $\text{OCH}_2\text{-}$) 6.70-8.00 (m, 8H; Ar-H)	1670 1625 1600	240 (4.38) 310 (4.28) 620 (3.12)



Die Elektronenspektren von "45" und 48 sind sehr verschieden: Während 45 die längstwellige Absorptionsbande bei 700 nm hat (blau), liegt sie bei 48 bei 507 nm (weinrot). Die beiden Verbindungen unterscheiden sich nur durch den Rest R. Daß der einfache Ersatz eines H-Atoms durch eine Alkylgruppe einen solch starken hypsochromen Effekt hervorrufen soll, ist sehr unwahrscheinlich.

Viel wahrscheinlicher ist, daß "45" nicht in der angegebenen Struktur 45a, sondern in einer isomeren Form 45b vorliegt. Als ein Modell für 45b sind die Verbindungen 53 anzusehen (vgl. Abb. 3). Die große Ähnlichkeit der Elektronenspektren von "45" und 53 läßt darauf schließen, daß "45" in der Form 45b vorliegt.

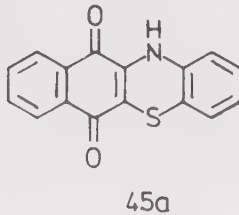
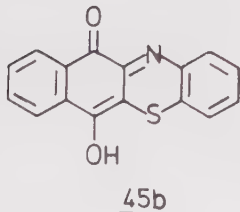
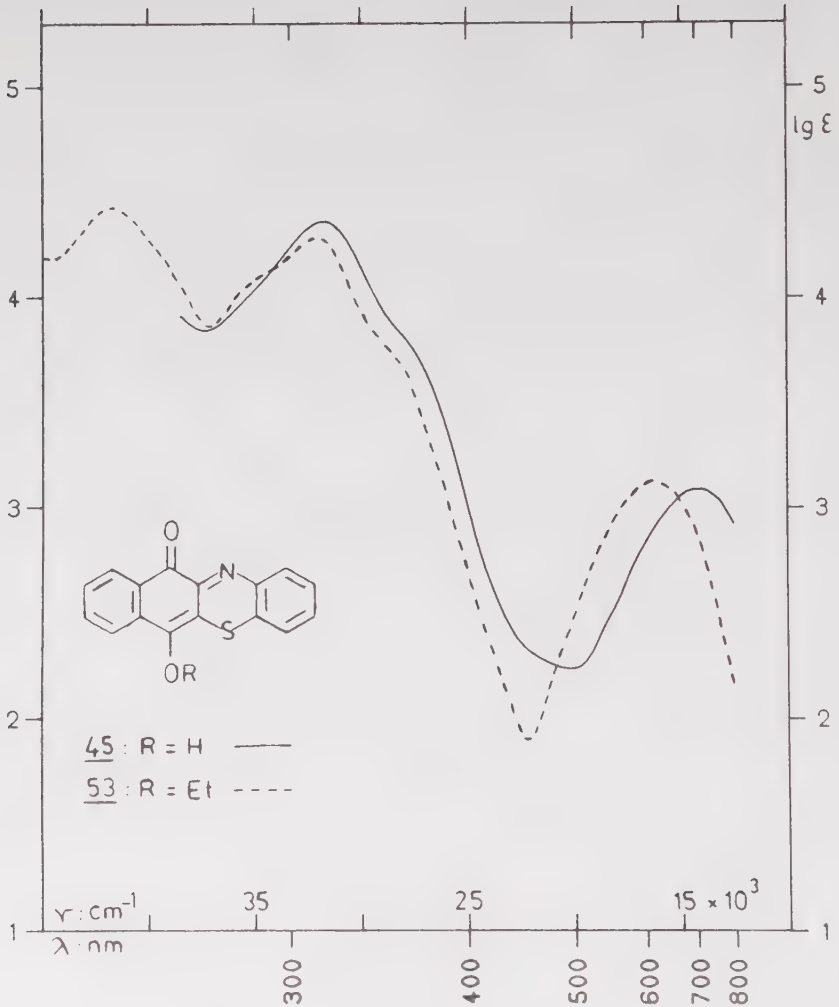
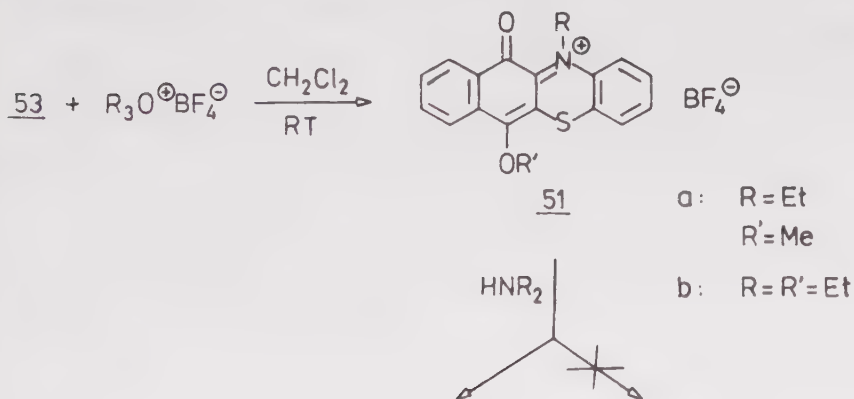


Abbildung 3 Elektronenspektren von 45 und 50

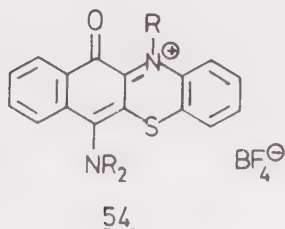


1.3.3. Alkylierung von 53

Die Umsetzung von 53 mit Trialkyloxoniumtetrafluoroborat liefert nun das gewünschte Produkt, das reine Chinoniminiumsalz 51. Aus der blauen Reaktionslösung fallen bei Raumtemperatur orange-rote Kristalle von 51 (spektroskopische Daten s. Tab. 9) aus. In 51 sind die Protonensignale der Alkoxygruppen infolge der partiell positiven Ladung am Sauerstoff im Vergleich zu 53 zu tieferem Feld verschoben, wie es in Salzen 37 und 38 auch der Fall ist (s. Seite 29).



55



Nach Zugabe von Amin zu 53 lassen sich jedoch nicht die erwarteten Vinamidiniumsalze 54 isolieren. Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigt, daß es sich hauptsächlich aus der Ausgangsverbindung 53 und dem Ammoniumsalz 55 zusammensetzt. Die Salze 53 werden demnach von Amin nicht mehr nucleophil angegriffen, sondern wirken auf dieses lediglich alkylierend.

Eine Entalkylierung trat auch dann auf, wenn CH-acide Verbindungen als Nucleophile eingesetzt wurden; es gelang unter verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht, die gewünschten Kondensationsprodukte zu erhalten.

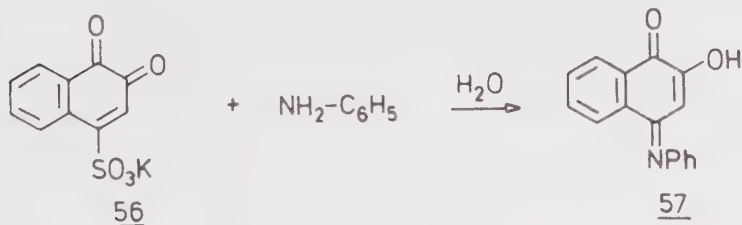
2. Umsetzungen der Salze 37 und 38 mit Nucleophilen

2.1. Allgemeines

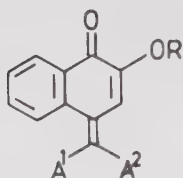
Umsetzungen der "alkylierten Aminonaphthochinone" mit C-Nucleophilen sollten zu neuen Aminonaphthochinon-methiden, solche mit N-Nucleophilen zu Chinonimininen, solche mit S-Nucleophilen zu Thiochinonen führen.

Chinonmethide spielen in der belebten Natur eine vielfältige Rolle, z.B. als Stoffwechselprodukte von Pilzen oder als Farbbasen zahlreicher Pflanzenfarbstoffe⁹⁰⁾. Chinonimine sind als Farbstoffe zur Haarfärbung⁹¹⁾, in der Farbfotographie^{36,37)} oder auch als pharmakologisch wirksame Verbindungen⁷⁰⁻⁷²⁾ von Interesse.

Schon Ende des letzten Jahrhunderts wurden die Reaktionen der Naphthochinone bzw. ihrer Derivate intensiv untersucht. Wird z.B. eine wässrige Lösung des Kaliumsalzes 56 der 1.2-Naphthochinonsulfonsäure mit Anilin vereinigt, bildet sich sofort ein roter Niederschlag von 57.



Eine analoge Kondensation mit methylenaktiven Verbindungen hat F.Sachs durchgeführt und durch anschließende Alkylierung der gebildeten Hydroxychinonmethide 58 eine Reihe von Verbindungen des Typs 58 erhalten⁹²⁻⁹⁴⁾



58

a: R= H , b: R= CH₃

A¹= A²= CN , CO₂Et

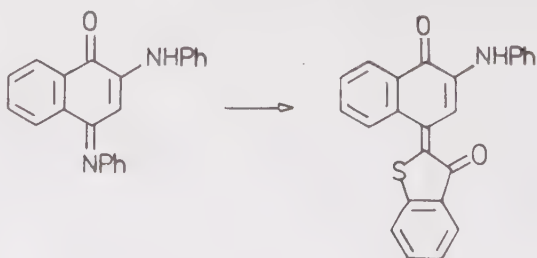
A¹= CN A²= CO₂Et

A¹= CN A²= CONH₂

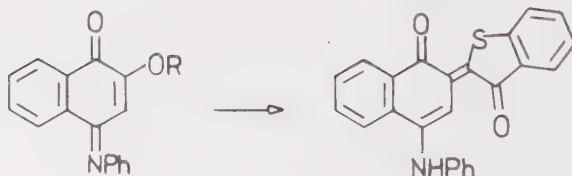
A¹= CN A²= Ph

Die Verbindungen 58 stellen gelbe bis rote kristalline Feststoffe dar.

Fries und Ehlers⁹⁵⁾ setzten Chinonanile mit Oxythionaphthen um und erhielten 59 und 60. Diese blauen Verbindungen waren früher wegen ihrer indigoiden Struktur als Küpenfarbstoffe von Interesse⁹⁶⁾.

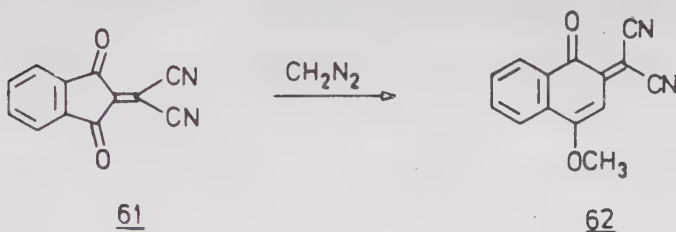


59

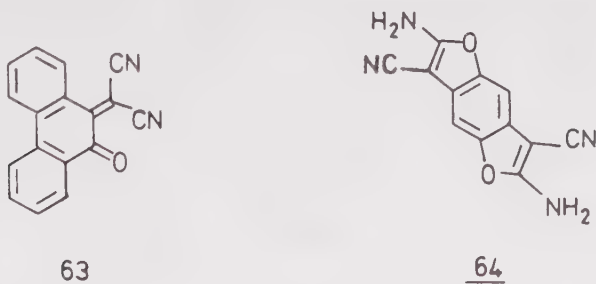


60

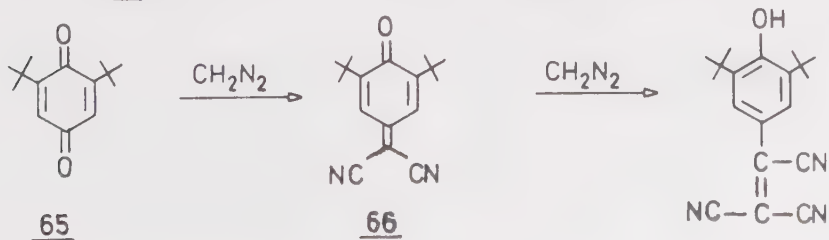
Junek und Mitarbeiter⁹⁷⁾ beschreiben die Herstellung von 62 aus 2-Dicyan-methylen-1.3-indandion (61) und Diazomethan.



Während z.B. Phenanthrenchinone mit einer äquimolaren Menge an Malodinitril Kondensationsprodukt 63 ergeben⁹⁸⁾, gelingt die Herstellung von Chinonmethiden durch Kondensation von Benzo- oder Naphthochinonen mit methylenaktiven Verbindungen nicht. P-Benzochinon reagiert mit Malodinitril unter Ringschluß zum Aminobenzofuranderivat 64.



Aus disubstituierten p-Benzochinonen, wie z.B. 2,6-Di-t-butyl-p-benzochinon (65), erhielt A.Rieker⁹⁹⁾ neben Spuren des Chinonmethids 66 nur substituierte Phenole 67.



2.2. Reaktionen der Salze 37 und 38 mit Nucleophilen

2.2.1. Carbanionen als Nucleophile;

Herstellung von Chinonmethiden

2.2.1.1. Reaktionen mit Malonsäurederivaten

Zahlreiche Merocyanine wurden aus Vinamidiniumsalzen oder verwandten Verbindungen durch Kondensation mit Malonsäurederivaten synthetisiert. An dieser Stelle sei nur auf einige neuere Arbeiten verwiesen¹⁰⁰⁻¹⁰⁵⁾

Durch Umsetzung von Malodinitril (68a) mit den Chinoniminiumsalzen 37 und 38 in Pyridin bei Raumtemperatur entstehen innerhalb weniger Minuten die Chinonmethide 69a und 70a. Die mit 68b erhaltenen Produkte liegen in der Z-Form vor (s. Seite 44). Bei 69 und 70 handelt es sich um violette bis blaue Verbindungen (spektroskopische Daten s. Tab. 10).

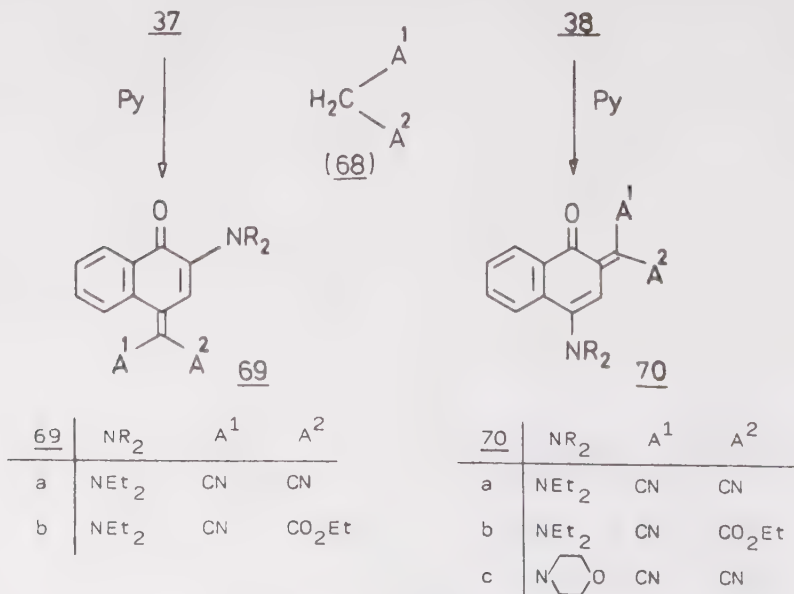
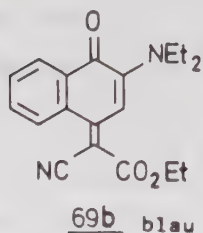
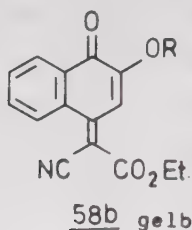


Tabelle 10 Spektroskopische Daten von 69 und 70

Nr.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/Vis (CH_3CN) λ (nm) (lg ϵ)
<u>69a</u>	1.33 (t, 6H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 3.63 (q, 4H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 6.53 (s, 1H; C-H) 7.50-8.80 (m, 4H; Ar-H)	2200 2190 1670 1580	255 (4.42) 320 (4.14) 390 (3.90) 540 (4.15)
<u>69b</u>	1.26 (t, 6H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 1.36 (t, 4H; $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$) 3.56 (q, 4H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 4.30 (q, 2H; $\text{OCH}_2\text{-}$) 7.36-8.73 (m, 4H; Ar-H) 7.93 (s, 1H; C-H)	2190 1690 1655 1580	255 (4.38) 316 (4.10) 370 (3.78) 548 (4.05)
<u>70a</u>	1.36 (t, 6H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 3.66 (q, 4H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 6.33 (s, 1H; C-H) 7.46-8.26 (m, 4H; Ar-H)	2200 2190 1675 1580	250 (3.97) 309 (4.24) 350 (3.85) 585 (4.16)
<u>70b</u>	1.33 (t, 9H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$) 3.53 (q, 4H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 4.26 (q, 2H; $\text{OCH}_2\text{-}$) 7.43-8.20 (m, 4H; Ar-H) 7.66 (s, 1H; C-H)	2190 1690 1675 1580	248 (4.04) 305 (4.26) 350 (3.84) 580 (4.11)
<u>70c</u>	3.50 (m, 4H; NC_2H_4) 3.96 (m, 4H; OC_2H_4) 6.36 (s, 1H; C-H) 7.50-8.30 (m, 4H; Ar-H)	2200 1660 1580	280 (4.15) 300 (4.09) 350 (3.76) 565 (4.03)

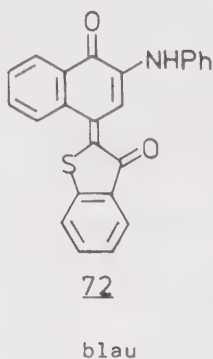
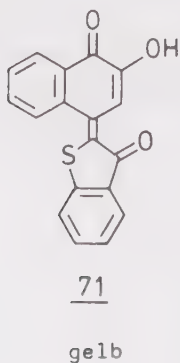
Eine mit 69b vergleichbare Verbindung ist 58b. 69b ist violett, während 58 gelb ist.



R = H $\lambda_{\max} = 380 \text{ nm}$

$\lambda_{\max} = 548 \text{ nm}$

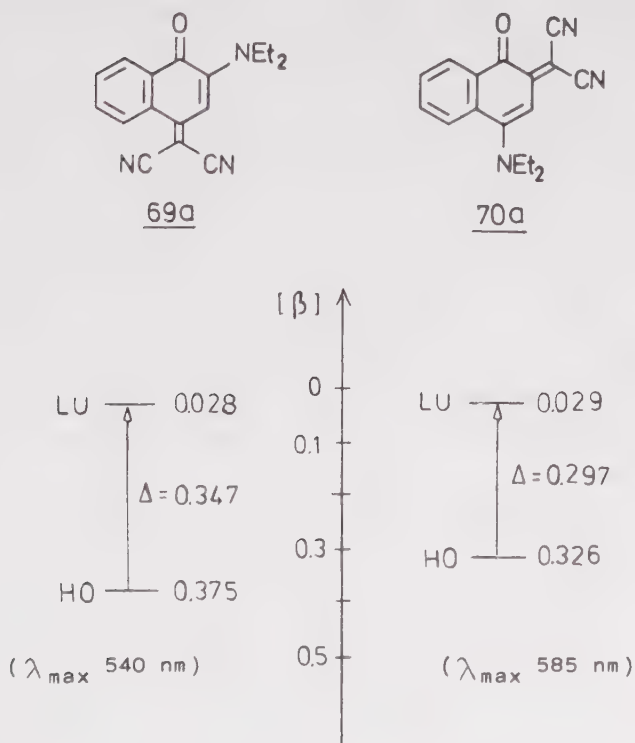
Der große Farbunterschied ist damit zu erklären, daß die Aminogruppe eine starke auxochrome Gruppe darstellt. Dementsprechend sind Naphthochinone oder Alkoxynaphthochinone gelb, Aminonaphthochinone aber dunkelrot. Auch die folgenden Beispiele machen den Einfluß von Aminogruppen deutlich. Die von Sachs und Öholm⁹⁶⁾ aus Naphthochinonimin und Oxythionaphthen synthetisierte Verbindung 71 ist gelb, 72 aber blau.



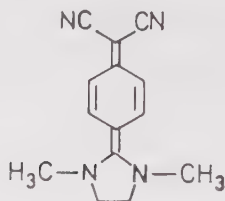
Unterschiede im längstwelligen Absorptionsmaximum zeigen auch die beiden Isomeren 69 und 70. 70a ist in Lösung blau ($\lambda = 585 \text{ nm}$), 69a in Lösung violett ($\lambda = 540 \text{ nm}$).

Geht man davon aus, daß es sich bei 69 und 70 um planare Verbindungen handelt, dann zeigt eine HMO-Rechnung für 69a/70a, daß der HOMO-LUMO-Übergang im Falle des o-Isomeren (70a) leichter zu erreichen ist als bei dem p-Isomeren (69a) (s.Schema 6).

Schema 6 HMO-Orbital- und Anregungsenergien (in β -Einheiten) für 69a und 70a



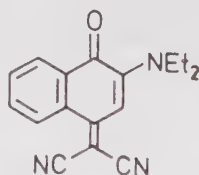
Die IR-Spektren der Verbindungen 69b und 70b zeigen jeweils eine starke verbreiterte Cyanbande bei 2190 cm^{-1} ; im Falle 69a/70a sind die Cyanbanden stark aufgespalten ($2200, 2190\text{ cm}^{-1}$). Lage und Ausmaß der Aufspaltung von Cyanbanden geben Aufschluß über die Ladungsdichte in der Nitrilgruppe.¹⁰⁶⁾ Bei cyansubstituierten p-Chinodimethanen¹⁰⁷⁾ wurde gefunden, daß mit zunehmender Wechselwirkung der CN-Gruppe mit Donorresten, wie zum Beispiel Aminogruppen im Falle von 73, die Banden stark aufgespalten werden und bei kleineren Wellenzahlen als bei 69a erscheinen. Das HMO-Modell liefert dementsprechend für 73 eine kleinere CN-Bindungsordnung (p_{π}) als für 69a.



73

$$p_{\pi(\text{CN})} = 0.794$$

$$\tilde{\nu}_{\text{CN}} = 2140\text{--}2180\text{ cm}^{-1}$$



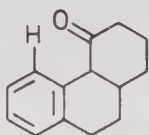
69a

$$p_{\pi(\text{CN})} = 0.860$$

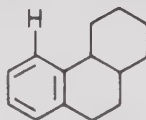
$$\tilde{\nu}_{\text{CN}} = 2190\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$$

Die Alkoxycarbonyl-cyan-methylen Verbindungen 69b und 70b können in der E-oder Z-Form vorliegen. Mit Hilfe des Anisotropieeffektes ist es möglich zu entscheiden, welche der Isomeren entstanden ist. Carbonylgruppen bewirken durch ihren Anisotropieeffekt eine starke Tieffeldverschiebung der Signale benachbarter Protonen. Ein Beispiel hierfür ist die Verbindung 74.¹⁰⁸⁾ Das Signal des eingezeichneten aromatischen Protons

ist um 1.3 ppm tieffeldverschoben relativ zu dem Protonensignal in 75.



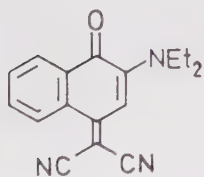
74



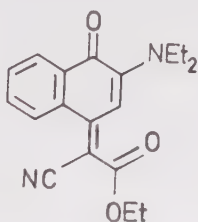
75

$\Delta\delta = 1.3\text{ppm}$

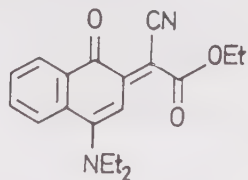
Da das Vinylprotonensignal von 69b gegenüber dem von 69a um 1.4 ppm tieffeldverschoben ist, liegt es nahe der Verbindung 69b die abgebildete Z-Struktur zuzuordnen. Das gleiche Argument gilt auch für 70b; das Signal des Vinylprotons ist gegenüber dem von 70a um 1.33 ppm tieffeldverschoben, also sollte 70b ebenfalls in der abgebildeten Z-Form vorliegen.



69a



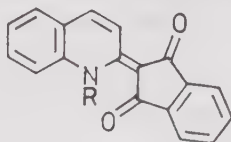
Z-69b



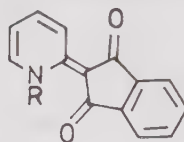
Z-70b

2.2.1.2. Reaktionen mit Indandion

Indandionderivate sind aus mehreren Gründen interessant. Es gibt eine Reihe von Farbstoffen, die den 1.3-Indandion-2-yliden-Rest bzw. den 1.3-Indandion-2-yl-Rest enthalten, wie z.B. die technisch wichtigen Chinophthalone^{109,110}) 76, Pyrophthalone¹¹⁰⁻¹¹³) 77. Einige 2-Acyl-1.3-indandione sind als Fliegenvernichtungsmittel bzw. als Rodentizide von Bedeutung.^{114,115})

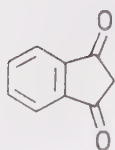


76

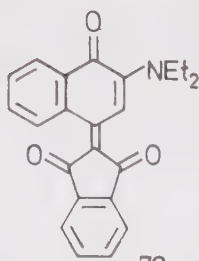
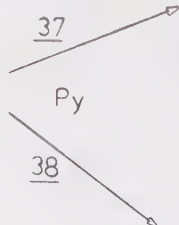


77

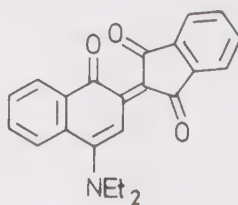
Indandion (78) reagiert mit den Chinoniminium-salzen 37 und 38 in Pyridin augenblicklich zu den Chinonmethiden 79 und 80, die als dunkelglänzende Kristalle anfallen (spektroskopische Daten s. Tab. 11). Während die Verbindung 79 stabil ist, zerfällt sich 80 in Lösung bei Raumtemperatur langsam und läßt sich deshalb nicht weiter reinigen.



78



79



80

Tabelle 11 Spektroskopische Daten von 79 und 80

Nr.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV/Vis (CH_3CN) $\lambda(\text{nm})(\lg \epsilon)$
<u>79</u>	1.40 (t, 6H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 3.70 (q, 4H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 7.36-8.20 (m, 8H; Ar-H) 8.30 (s, 1H; C-H)	1650 1590 1580	267 (4.47) 338 (4.14) 395 (2.86) 650 (4.30)
<u>80</u>	1.43 (t, 6H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 3.70 (q, 4H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 7.30-8.03 (m, 8H; Ar-H) 8.20 (s, 1H; C-H)	1630 1580	250 (4.40) 281 (4.26) 325 (4.35) 620 (4.37)

In 79 unterliegen sowohl ein aromatisches Proton als auch das Vinylproton dem Anisotropieeinfluß der Carbonylgruppen des Indandionteils. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 79 erscheint ein Singulett bei 8.30 ppm, im 80 bei 8.20 ppm. Im 80 ist nicht das aromatische, sondern nur das Vinylproton von der Anisotropie der Carbonylgruppe betroffen. Es läßt sich nicht eindeutig zuordnen, ob diese Singuletts den aromatischen oder Vinylprotonen entsprechen.

79 löst sich in organischen Lösungsmitteln mit grüner, 80 mit blauer Farbe. Am Beispiel von 79 wurde die für Merocyanine typische Erscheinung der Solvatochromie untersucht. Das längstwellige Maximum von 79 liegt in Hexan bei 600 nm in Acetonitril bei 650 nm (s.Tab. 12). Es tritt also positive Solvatochromie auf, d.h. die unpolare Grenzstruktur 79a hat im Grund-

zustand einen größeren Anteil als die polare Grenzstruktur 79b. Durch polare Lösungsmittel wird der polare angeregte Zustand, der durch die Grenzstruktur 79b symbolisiert werden kann, begünstigt.¹¹⁶⁾

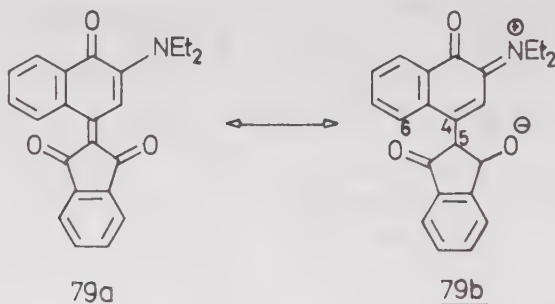
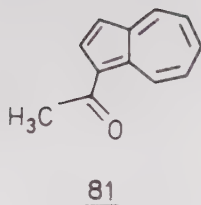


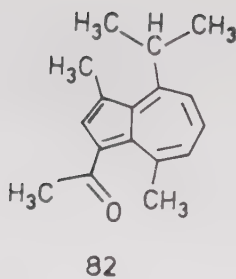
Tabelle 12 Lösungsmittelabhängigkeit der UV/Vis-Maxima von 79 (λ (nm))

Lösungsmittel:	n-Hexan	Chloroform	Acetonitril
λ (nm)	600	630	650

Beim Übergang von 80 zu 79 beobachtet man eine bathochrome Farbverschiebung (s.Tab.12). Dies steht im Gegensatz zur Farbverschiebung, die man beim Übergang von der Dicyanmethylenver-69 zum o-Derivat 70 beobachtet (Seite 53). Eine Erklärung für diesen Unterschied könnte die Verdrillung des Chromophors liefern. Heilbronner und Gerdil¹¹⁷⁾ haben die bathochrome Farbverschiebung, die durch sterische Hinderung der Resonanz hervorgerufen wird, an Azulenketonen eingehend untersucht. Beispiele hierfür sind 81 und 82. Quinkert¹¹⁸⁾ fand denselben Effekt am Beispiel des Tetraphenyl-o-chinodimethans.



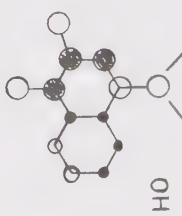
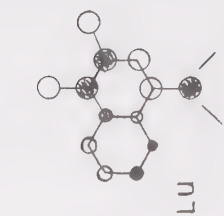
$$\lambda = 384 \text{ nm}$$



$$\lambda = 402 \text{ nm}$$

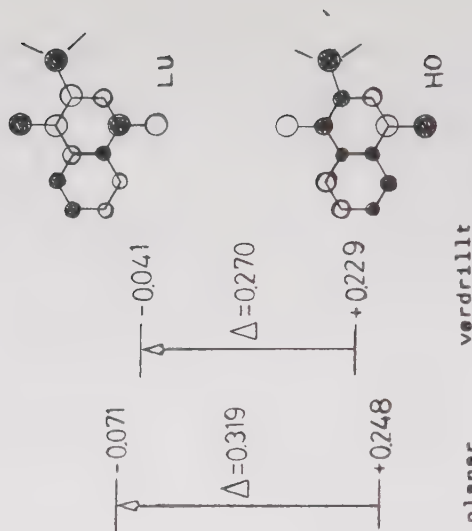
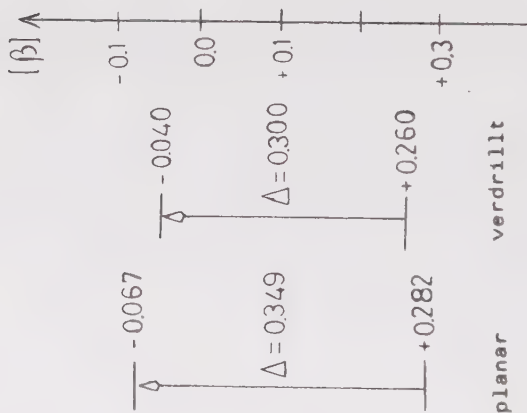
Eine Verdrillung bei 79 und 80 betrifft vor allem die Gruppe in Stellung 4, wo sie aufgrund der sterischen Hinderung des peri-ständigen Wasserstoffatoms in Position 6 größer ist (Molekülmodelle zeigen diesen Effekt). Wie eine HMO-Rechnung (Schema 4) zeigt, besitzt das HOMO keinen Knoten zwischen C_4 - C_5 . Bei Verdrillung um diese Bindung wird das HOMO angehoben. Im LUMO ist zwischen C_4 - C_5 ein Knoten, so daß die Verdrillung zu einer Absenkung des LUMO führt. Der dadurch geringere energetische Abstand zwischen HOMO und LUMO entspricht der beobachteten Rotverschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums beim Übergang von 80 nach 79.

Schema 7 HMO Orbital- und Anregungsenergien (in β -Einheiten)
für 79 und 80



$\lambda = 650 \text{ nm}$

79

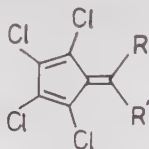


$\lambda = 620 \text{ nm}$

80

2.2.1.3 Herstellung der Fulvenderivate 87 und 88

Tetrachlorfulvene des Typs 83 sind auf verschiedenen Wegen hergestellt worden:



83

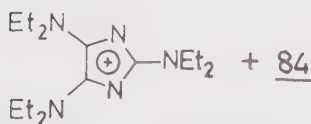
R = OR, SR, NR₂, Cl, Alk, Ar

R' = H, R

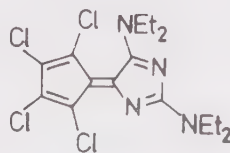
- aus Fulvenen durch Chlorierung mit N-Chlorsuccinimid¹¹⁹⁾
- aus Hexachlorfulvenen durch nucleophile Substitution eines oder beider Chloratome¹²⁰⁾
- aus 1.2.3.4-Tetrachlorcyclopentadien^{121,122)} 84 durch Kondensation mit Iminiumsalzen¹²³⁻¹²⁵⁾ bzw. Dimethylformamidacetal¹²⁶⁾, mit Azomethinen^{123,124)}

Auch einige Kondensationsprodukte von 84 mit verschiedenen (Thio)Ketonen (2.6-Dimethylthiopyran-4-thion¹²⁷⁾, substituierte Cyclopropenonen,^{128,129)} Thiapseudophenalenone,¹³⁰⁻¹³²⁾ Azapseudophenalenone¹³³⁻¹³⁴⁾ sind bekannt.

M. Junius¹³⁵⁾ gelang es durch Kondensation von 85 mit 84 das bisher nicht bekannte unsymmetrische Heterofulvalen 86 herzustellen.

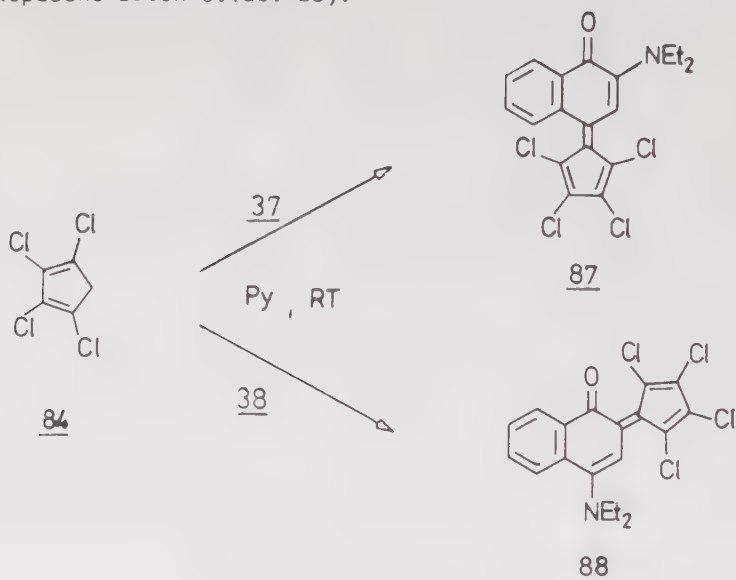


85



86

Auch aus 37 und 38 entstehen Kondensationsprodukte, wenn man zu einer Lösung von 37 oder 38 in Pyridin Tetrachlorcyclopentadien (84) gibt. So erhält man die zwischen den Fulvenen und Fulvalenen stehenden "chinoiden" Fulvene 87 und 88 (spektroskopische Daten s.Tab. 13).



Wichtig ist, daß die Salze 37 und 38 vorgelegt werden, da sich Pyridiniumtetrachlor-cyclopentadienid (das aus 84 und Pyridin entsteht) zersetzt, wenn es keine Folgereaktionen eingehen kann. Wie das Indandion-Umsetzungsprodukt 80, zersetzt sich auch 88 langsam in organischen Lösungsmitteln; 87 ist dagegen völlig stabil.

Die p-Verbindung 87 absorbiert um 27 nm längerwellig als das o-Isomere 88. Das Ergebnis der für die Indandionderivate 79

und 80 durchgeführte HMO-Rechnung ist auch auf 87 und 88 übertragbar und erklärt den Farbunterschied.

Tabelle 13 Spektroskopische Daten von 87 und 88

Nr.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/Vis (CH_3CN) λ (nm) (lg ϵ)
<u>87</u>	1.33 (t, 6H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 3.66 (q, 4H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 6.96 (s, 1H; C-H) 7.36-8.10 (m, 4H; Ar-H)	1650 1580 1530	267 (4.41) 350 (3.96) 455 (3.81) 687 (4.34)
<u>88</u>	1.33 (t, 6H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 3.53 (q, 4H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 7.16 (s, 1H; C-H) 7.33-8.06 (m, 4H; Ar-H)	1670 1580 1530	245 (4.07) 325 (4.21) 660 (4.24)

2.2.1.4. Reaktionen mit 89

Pyrazolonderivate finden vielseitig Anwendung. Zahlreiche Azofarbstoffe,^{136,137)} die besonders lichtecht sind, haben eine

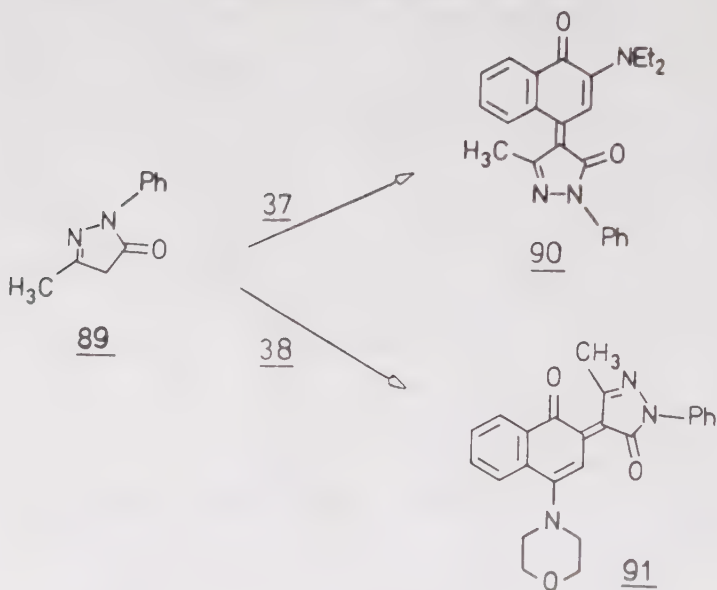
Pyrazolonkomponente, z.B. der Wollfarbstoff Tartrazin,¹³⁸⁻¹⁴⁰⁾ Erwähnenswert ist auch das Pyrazolonblau.¹⁴¹⁾

Viele 5-Pyrazolonderivate sind biologisch aktiv¹⁴²⁾ und finden z.B. als Antipyretika (Antipyrin), Analgetika (Pyramidon) oder Antirheumatika (Phenylbutazon) Anwendung.

Der bekannte photographische Entwickler Phenidon ist 1-Phenyl-3-pyrazolidon.

Bei der Umsetzung von 37 und 38 mit 3-Methyl-1-phenyl-5-pyra-

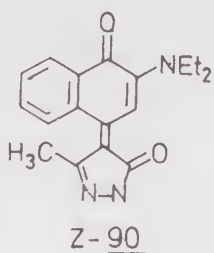
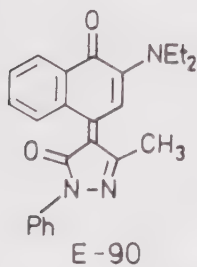
zolon¹⁴¹⁾ (89) sollte man die Merocyanine 90 und 91 erhalten. Wird 89 mit 37 und 38 in Pyridin gerührt, so entsteht nach kurzer Zeit eine intensiv blaue Farbe. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel) wird 90 als schwarzes Pulver erhalten. 91 fällt nach Entfernen des Lösungsmittels ebenfalls als schwarzes Pulver aus, das sich nicht weiterreinigen läßt; es ist wie das Indandionumsetzungsprodukt 80 oder wie 88 in Lösung zersetzlich (spektroskopische Daten s. Tab. 14).



Die Signale der ¹H-NMR-Spektren von 90 und 91 wurden nach der auf Seite 52 beschriebenen Methode zugeordnet. Aus der tiefen Lage des Signals der Vinylprotonen, die unter den Aromatenprotonensignalen liegen, kann man folgern, daß die beiden Verbindungen als Z-Isomere vorliegen (Seite 66).

Tabelle 14 Spektroskopische Daten von 90 und 91

Nr.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/Vis (CH_3CN) λ (nm) ($\lg \epsilon$)
<u>90</u>	1.33 (t, 6H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 2.16 (s, 3H; C-CH_3) 3.66 (q, 4H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 7.10-8.23 (m, 5H; Ar-H) C-H)	1660 1640 1590 1540	255 (4.45) 340 (3.90) 400 (3.75) 620 (3.97)
<u>91</u>	2.23 (s, 3H; C-CH_3) 3.40 (s, 4H; C_2H_4) 3.85 (s, 3H; C_2H_4) 7.02-8.12 (m, 5H; Ar-H) C-H)	1715 1645 1590 1530	247 (4.37) 310 (4.03) 560 (3.62)



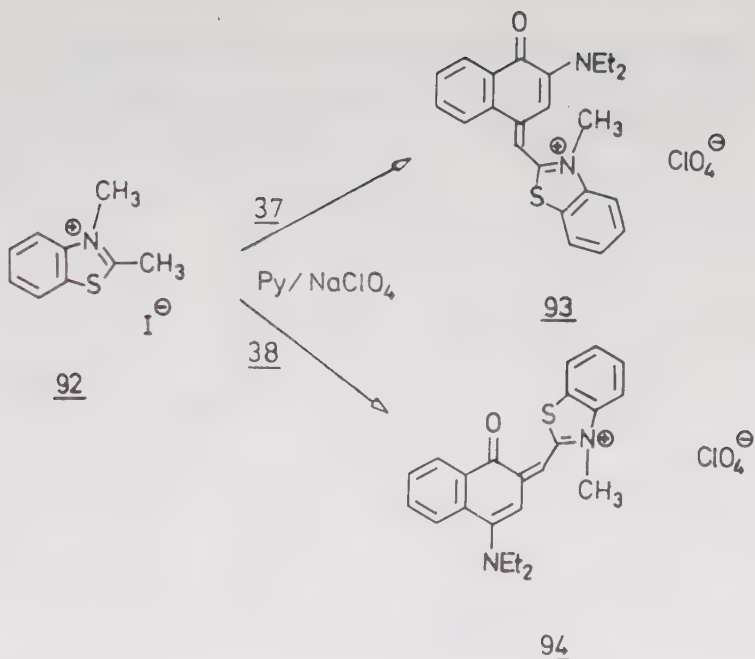
Das längstwellige Absorptionsmaximum von 90 ist gegenüber dem von 91 um ca. 60 nm bathochrom verschoben. Dies ist auch in den Indandionumsetzungs-produkten 79 und 80 oder bei 87 und 88 der Fall. Wie die HMO-Rechnungen gezeigt haben (Seite 57), führt eine starke Verdrillung des Systems zu einer bathochromen Farbverschiebung.

Da die Pyrazolonderivate 90 und 91 etliche Doppelbindungen und aromatische Gruppen enthalten, ist eine eindeutige Zuordnung der IR-Banden im Doppelbindungsbereich nicht möglich.

2.2.1.5. Reaktionen mit Benzthiazolium-iodid 92

N-Alkylierte Benzthiazolium-Salze¹⁴³⁾ werden bereits seit dem vorigen Jahrhundert¹⁴⁴⁾ zur Synthese von Cyaninfarbstoffen verwendet, die in der Folgezeit vor allem als photographische Sensibilisatoren Bedeutung erlangten. Bei der Herstellung dieser "Thiacarbocyanine" konnten durch die gleichzeitige Verwendung einer Base wesentlich bessere Ausbeuten erzielt¹⁴⁵⁾ werden, denn erst die Deprotonierung der 2-Alkyl-benzthiazolium-Salze liefert die als Nucleophil fungierenden Spezies, nämlich cyclische Keten-S,N-acetale.

Bei der Reaktion von 2.3-Dimethyl-benzthiazolium-iodid (92) mit 37 bzw. 38 in Pyridin erhält man nach Anionenaustausch in guten Ausbeuten die Hemicyanine 93 und 94 (spektroskopische Daten s. Tab. 15). Sie fallen wie z.B. 79 und 80 als Z-Isomere an. Die Vinylprotonen absorbieren aufgrund der Anisotropie der nur im Z-Isomeren nachbarständigen CN-Doppelbindung des Heterocyclus im 93 bei 6.73 ppm, im 94 bei 6.56 ppm, also bei tieferem Feld als bei 69a und 70a (s. auch 2.2.1.2 und 2.2.1.4). Der Anisotropieeffekt der CN-Doppelbindung ist nicht so groß wie der einer Carbonylgruppe; daher sind die Protonensignale bei 93 und 94 weniger tieffeldverschoben als bei 79 und 80.



Die im IR-Spektrum registrierten Banden bei 1580 cm^{-1} und 1530 cm^{-1} liegen in dem für Cyaninsysteme erwarteten Bereich.¹⁴⁶⁾ Im UV/Vis-Spektrum des Hemicyanins 93 findet man das längstwellige Absorptionsmaximum bei 630 nm , im 94 bei 660 nm . Die o-Isomere Verbindung 94 absorbiert erfahrungsgemäß längerwellig als das p-Isomere 93 (s. Seite 53).

Tabelle 15 Spektroskopische Daten von 93 und 94

Nr.	$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm)	IR (KBr) γ (cm^{-1})	UV/Vis λ (nm) (lg ϵ) (CH_3CN)
<u>93</u>	1.53 (t, 6H; NCH_2CH_3) 3.66 (q, 4H; NCH_2-) 4.16 (s, 3H; NCH_3) 6.73 (s, 1H; C-H) 7.13-8.13 (m, 9H; Ar-H C-H)	1655 1580 1550 1090	260 (4.35) 356 (4.02) 423 (4.01) 625 (4.41)
<u>94</u>	1.53 (t, 6H; NCH_2CH_3) 3.86 (q, 4H; NCH_2-) 4.10 (s, 3H; NCH_3) 6.56 (s, 1H; C-H) 7.40-8.16 (m, 9H; Ar-H C-H)	1660 1580 1530 1080	(DMF) 345 (4.20) 660 (4.18)

2.2.2 Stickstoff-Nucleophile

2.2.2.1 Reaktionen mit Dinitrophenylhydrazin

Unter 1.2.1 wurde gezeigt, daß das Chinoniminium-Salz 31 mit primären Aminen unter Substitution der Ethoxygruppe zu Amino-chinonimininen reagiert.²⁷⁾ Unter 1.2.4 wurde die Umsetzung dieser Salze 37 bzw. 38 mit sekundären Aminen beschrieben, die zu Aminoquinoniminium-Salzen führten. Die Salze 37 und 38 sollten also auch mit Hydrazinen Reaktionen eingehen.

In der Tat erhält man durch Umsetzung von 37 und 38 mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (95) in Pyridin die Dinitrophenylhydrazone 96 und 97 (spektroskopische Daten s. Tab. 16).

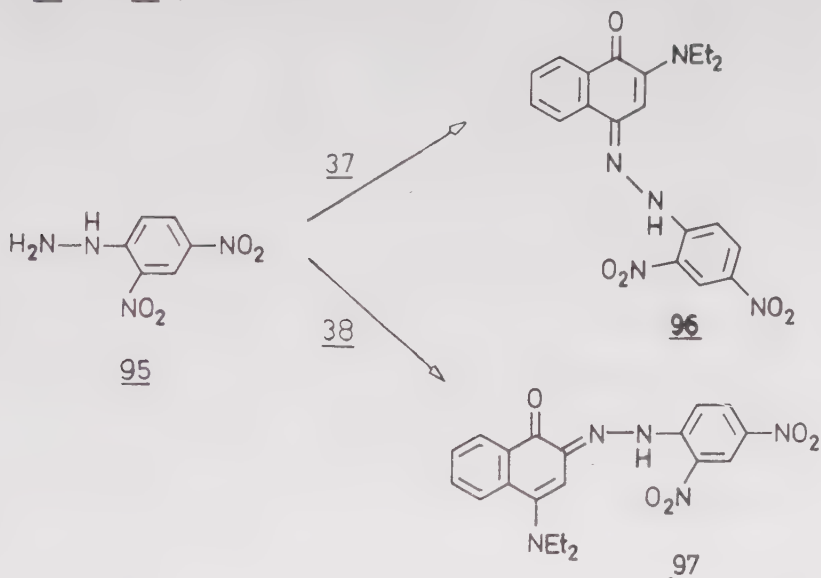


Tabelle 16 Spektroskopische Daten von 96 und 97

Nr.	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	UV/Vis (CH ₃ CN) λ (nm) (lg ε)
<u>96</u>	1.36 (t, 6H; NCH ₂ -CH ₃) 3.63 (q, 4H; NCH ₂ -) 6.10 (s, 1H; C-H) 7.43-8.46 (m, 7H; Ar-H) 9.13 (s, 1H; N-H)	1650 1610 1590 1550	255 (4.46) 410 (4.02) 525 (4.26)

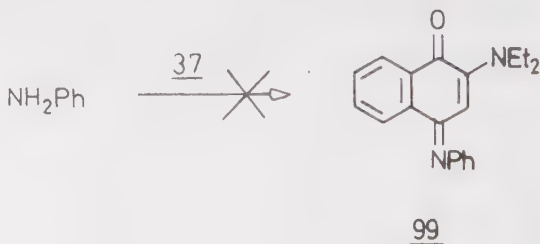
Tabelle 16 (Fortsetzung)

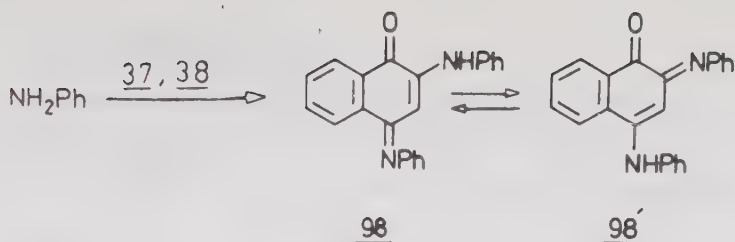
Nr.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/Vis (CH_3CN) λ (nm) (lg ϵ)
<u>97</u>	1.13 (t, 6H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 3.16 (q, 4H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 6.33 (s, 1H; C-H) 7.28-8.13 (m, 7H; Ar-H) 9.05 (s, 1H; N-H)	1610 1580 1550	295 (4.14) 375 (4.35) 550 (4.32)

Die Hydrazone 96 und 97 sind dunkelrot. 96 hat das längstwellige Absorptionsmaximum bei ca. 530 nm. Die Differenz von 20 nm zwischen den Maxima von 96 und 97 wurde auch bei den Verbindungen 79 und 80 beobachtet und kann als charakteristisch angesehen werden (s. Seite 59).

2.2.2.2. Reaktionen mit Anilin

Bei der Umsetzung von 37 und 38 mit überschüssigem Anilin in Ethanol erfolgt Austausch der Ethoxy- und der Dimethylamino-Gruppe und es resultiert Aminonaphthochinonimin 98 (spektroskopische Daten s. Tab. 17). Auch wenn die Reaktion mit äquimolaren Menge an Anilin unter Zusatz von Pyridin als Hilfsbase durchgeführt wird, ist es nicht möglich, 99 zu isolieren.





Die Verbindung 98 wurde von Liebermann und Jacobsen¹⁴⁷⁾ als Tautomer zu 98' beschrieben und auf anderen Wegen hergestellt worden.¹⁴⁸⁻¹⁵¹⁾ Bullock und Mitarbeiter untersuchten 98 auf ihre pharmakologische Wirkung als Antimalariamittel.⁷⁰⁾

Tabelle 17 Spektroskopische Daten von 98

Nr.	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	UV/Vis (CHCl ₃) λ (nm) (lg ε)
<u>98</u>	6.56 (s, 1H; C-H)	1640	285 (4.36)
	6.73-7.40 (m, 10H; Ar-H)	1610	340 (3.79)
	7.40-8.63 (m, 4H; Ar-H)	1590	470 (3.82)

2.2.2.3. Reaktionen mit 2-Aminobenzthiazol

Rührt man die Salze 37 bzw. 38 mit 2-Aminobenzthiazol (100) in Methylenchlorid in Gegenwart von Triethylamin bei Raumtemperatur, so entstehen die Merocyanine 101 und 102. 101 konnte nicht gereinigt werden. 102 dagegen fiel unmittelbar in sehr sauberer Form an (spektroskopische Daten s. Tab. 18). Bei der Synthese von 102 entsteht nur ein Isomeres. Aufgrund der "normalen" Lage der ¹H-NMR-Signale der Vinylprotonen von 102 (vgl. Seite 52) läßt sich dieser Verbindung die Z-Struktur zuordnen.

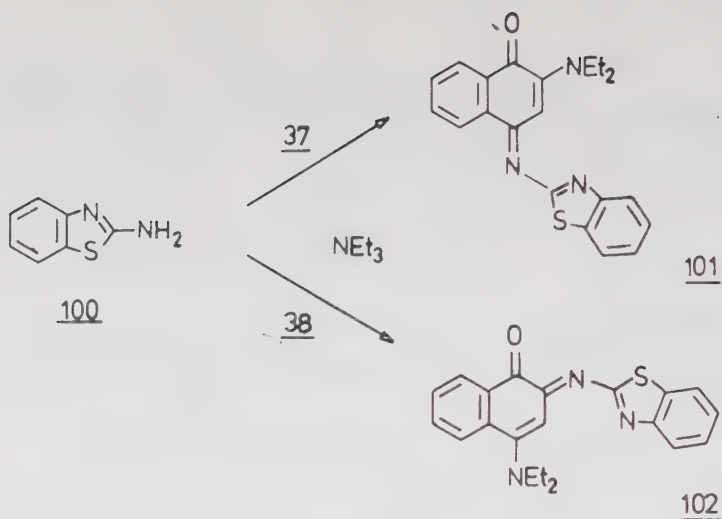


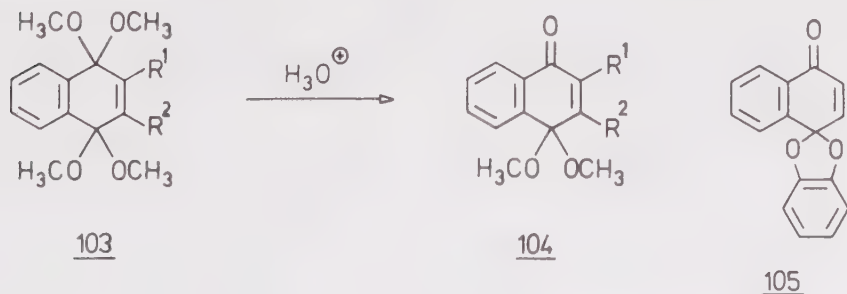
Tabelle 18 Spektroskopische Daten von 102

Nr.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/Vis (CH_3CN) λ (nm) ($\lg \epsilon$)
<u>102</u>	1.30 (t, 6H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 3.53 (q, 4H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 7.13-8.56 (m, 9H; Ar-H C-H)	1660 1590 1540	220 (4.52) 260 (4.37) 435 (3.87) 525 (3.94)

Auf ähnliche Weise, aber ohne Basenzusatz, wurden Aminobenzthiazole mit 1,3-Diaza- und mit Azacyclopentadienylumsalzen kondensiert.^{101,152)}

2.2.3. Sauerstoff-Nucleophile

Alle bisher beschriebenen Reaktionen der cyclischen Salze 37 und 38 mit Stickstoff-oder Kohlenstoff-Nucleophilen laufen zweistufig ab: Addition des Nucleophils und anschließende Abspaltung von Alkohol. Als Modelle für diesen Reaktionstyp können die Reaktionen der Amidchloride angesehen werden : Substitutionen führen z.B. zu Amidinen oder Amidiniumsalzen, aber auch Additionsprodukte sind faßbar. Mit Alkoholaten z.B. lassen sich Amidacetale herstellen. Kanthlehn¹⁵³⁾ beschrieb vor nicht allzu langer Zeit die Herstellung von Amidaminalen durch Addition von alkoholfreiem Natrium-ethanolat¹⁵⁴⁾ an Amidiniumsalze, wobei sich Ether als geeignetes Lösungsmittel erwies. In Analogie dazu sollte man auch an 37 und 38 unter aprotischen Bedingungen Alkoholate addieren und auf diese Weise cyclischen Aminonapthochinon-acetale gewinnen können. Naphthochinon-acetale des Typs 104¹⁵⁵⁾ und 105^{156,157)} sind bekannt. 104 wurde aus dem Diacetal 103 hergestellt.



$\text{R}' = \text{R} = \text{H}$

$\text{R}^1 = \text{H} \quad \text{R}^2 = \text{CH}_3$

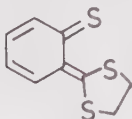
$\text{R}^1 = \text{CH}_3 \quad \text{R}^2 = \text{SCH}_3$

2.2.4. Schwefel-Nucleophile

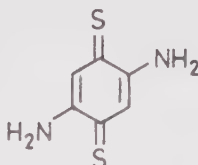
Im vergangenen Jahr gelang es erstmals Bock und Mitarbeitern¹⁵⁹⁾ Thio-p-benzochinon 107 in einer Argonmatrix bei 10 K zu isolieren und photoelektronenspektroskopisch nachzuweisen. Thio-benzo bzw.-naphthochinone konnten bisher wegen ihrer großen Unbeständigkeit nicht isoliert werden. 107 ist ein kurzlebiges, blauvioletttes Molekül. Dithio-bzw Monothio-anthrachinone^{160,161)} 102 oder o-Thiochinonmethide¹⁶²⁾ des Typs 108 und 109¹⁶³⁾ sind jedoch als stabile Verbindungen bekannt. Am Beispiel von 109 wird deutlich, daß Donorreste, wie z.B. Aminogruppen, stabilisierend auf 107 wirken.



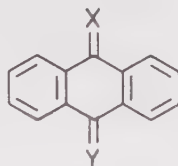
107



108



109

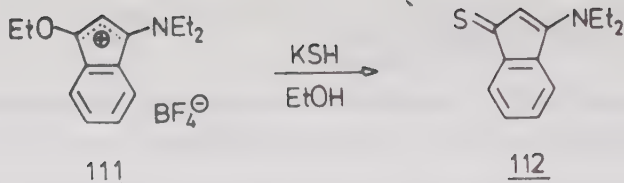


110

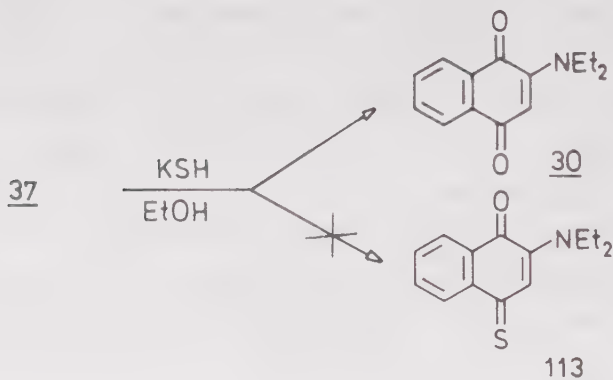
X = Y = S

X = O, Y = S

Wenn die Naphthochinoniminium-salze 37 und 38 mit Schwefel-Nucleophilen so reagieren würden wie mit C-oder N-Nucleophilen sollte man zu den noch nicht bekannten Amino-thionaphthochinonen gelangen. Als Vorbild kann die Herstellung von 112 aus 111 angesehen werden.¹⁰⁶⁾



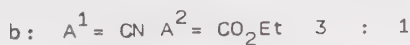
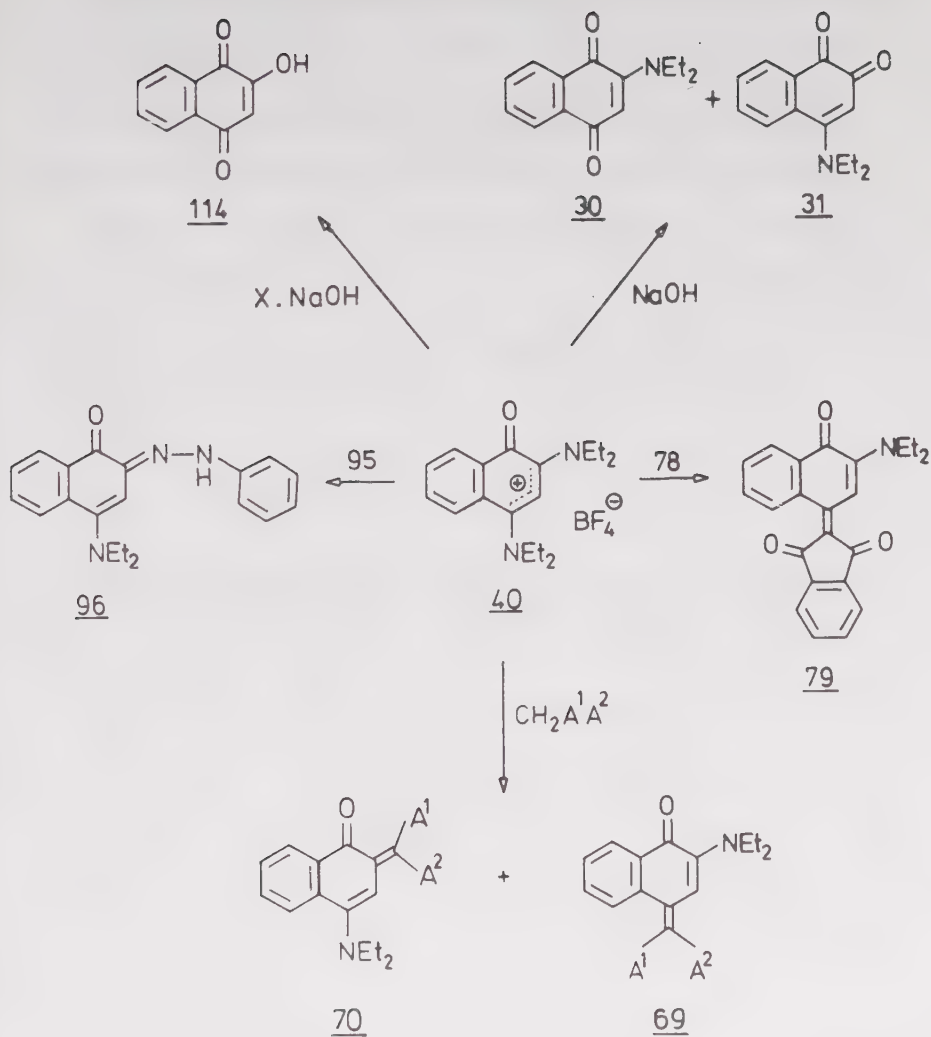
Nach diesem Muster wurde versucht, aus 37 mit Kaliumhydrogensulfid zu 113 zu gelangen. Es entstand aber nicht das gewünschte Produkt 113, sondern das Chinon 30.



Auch mit Schwefelwasserstoff/Pyridin oder Natriumsulfid in Wasser war das Thiochinon 113 nicht zu erhalten.

2.3. Reaktionen von 40 mit Nucleophilen

40 reagiert mit CH-aciden Verbindungen wie Malodinitril oder Cyanessigester zu einem Gemisch der Chinonmethide 69 und 70 (s.2.2.1). Das Hauptprodukt ist das o-Isomere 70 (spektroskopische Daten s.Tab.10). Wird Indandion als CH-acide Komponente eingesetzt, so entsteht aus 40 ausschließlich die p-isomere Verbindung 79. Dinitrophenylhydrazin liefert nur das o-Produkt 96.



Wird Natronlauge im Überschuß eingesetzt, entsteht das 2-Hydroxy-1.4-naphthochinon (114) (spektroskopische Daten s. Tab.20). Diese in der Literatur unter dem Trivialnamen "Lawson" bekannte Verbindung kann im Prinzip in zwei weiteren tautomeren Formen vorliegen.¹⁶⁴⁻¹⁶⁷) 114' ist nur in Lösung, nicht aber in freiem Zustand bekannt, 114'' tritt offenbar nicht auf.

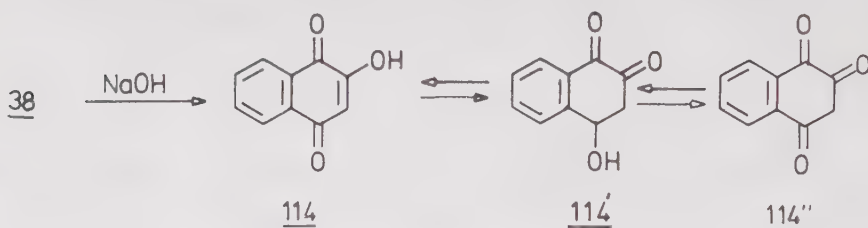


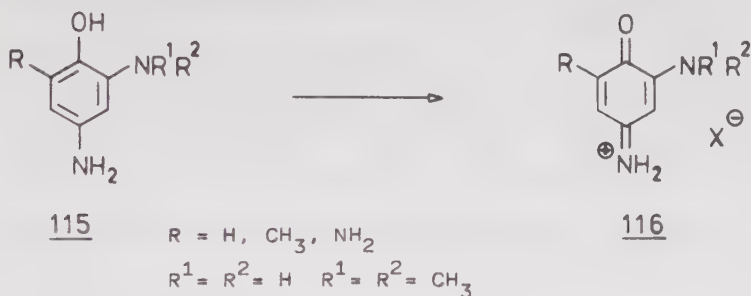
Tabelle 20 $^1\text{H-NMR}$ und IR-spektroskopische Daten von 114

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) γ (cm^{-1})
6.23 (s, 1H; C-H)	1670
7.60-8.20 (m, 4H; Ar-H)	1640
	1580

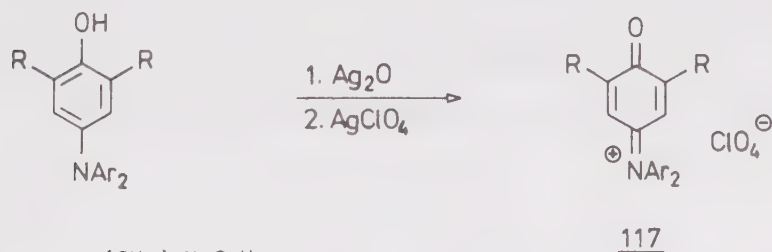
3. Synthese von Benzochinoniminiumsalzen

3.1. Allgemeines

Benzochinoniminiumsalze des Typs 116 wurden durch Oxidation der Aminophenole 115 erhalten¹⁶⁸⁻¹⁷¹⁾ (s.auch Einleitung).



Neunhöfer¹⁷²⁾ synthetisierte durch Oxidation der 4-Hydroxy-diarylaminen mit Silber(I)oxid die N,N-disubstituierten Benzochinoniminiumsalze 117.

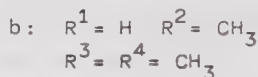
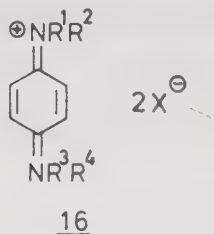


Ar = 4-(CH₃)₂N-C₆H₄

4-(OCH₃)N-C₆H₄

R = H, C(CH₃)₃

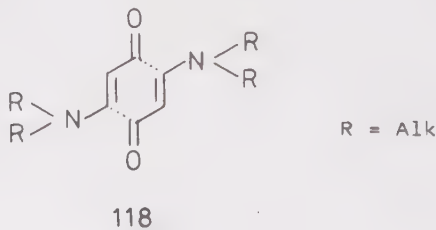
Die Oxidation von aromatischen Diaminen dagegen liefert Benzo-
chinondiiminiumsalze 16; trotz der hohen Empfindlichkeit die-
ser Stoffklasse gelang es Hünig^{41,42)} z.B. 16 in Form farblo-
ser Kristalle zu isolieren.



Verbindungen des Typs 16 sind als photographische Desensibili-
satoren geeignet.¹⁷³⁾

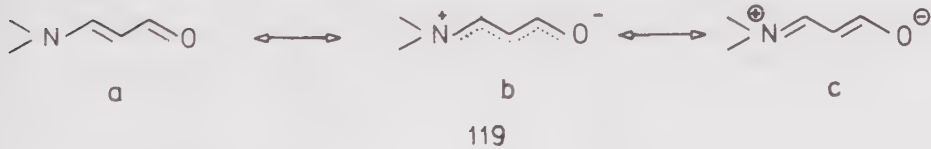
3.2. Alkylierungsversuche von Amino-p-benzochinonen

Die leichte Alkylierbarkeit der Aminonaphthochinone 30 und 31
war der Anlaß, die Alkylierung auch bei Aminobenzochinonen zu
versuchen. Dazu würden sich die leicht zugänglichen Diamino-
benzochinone 118 besonders anbieten. Sie sind nach Kulpe und
Dähne¹⁷⁴⁾ als gekoppelte Merocyanine aufzufassen.



Da das N,N-Dimethylaminoacrolein, die Modellverbindung für das Strukturelement $R_2N-C=CH-C=O$ von 118 sich ohne weiteres am Sauerstoff alkylieren läßt,⁵²⁾ sollte dies auch bei 118 selbst möglich sein. Die Alkylierung dieser Verbindungen gelang jedoch unter den gleichen oder drastischeren Bedingungen (Zusammenschmelzen mit 36ab, Erhitzen mit Fluorsulfonsäuremethylester) wie bei 30 und 31 nicht.

Ein Grund hierfür könnte sein, daß in 118 sog. "Polymethincarbonylgruppen" vorliegen. Nach Kulpe¹⁷⁴⁾ sollten nur solche Meropolymethine des Trimethincyanin-Typs 119 alkylierbar sein, die leicht in Richtung c polarisiert werden können.



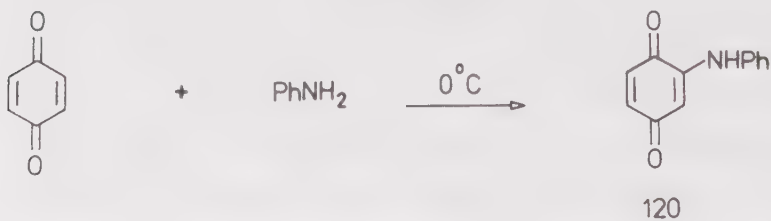
Überraschenderweise ist der CO-Bindungsabstand in den 2.5-Diamino-p-benzochinonen mit $1.24 \text{ \AA}$ nahezu der gleiche wie im p-Benzochinon selbst ($C=O \text{ } 1.22 \text{ \AA}$)¹⁷⁵⁾ Das heißt, daß die Carbonylgruppen in diesen Verbindungen überwiegend Polyencharakter ($\nu_{C=O} = 1640-1650 \text{ cm}^{-1}$) haben sollten und wegen der geringen Ladungsdichte am Sauerstoffatom dann schlecht alkylierbar wären. Gegen dieses Argument spricht jedoch die leichte Alkylierbarkeit der CO-Gruppe der Aminonaphthochinone 30 und 31 ($C=O \text{ } 1.21 \text{ \AA}$); bei diesen liegt die Carbonylfrequenz ($\nu_{C=O} = 1640 \text{ cm}^{-1}$) im gleichen Bereich wie bei 118 ($R=Me$, $\nu_{C=O} = 1640 \text{ cm}^{-1}$). Ein weiteres Argument könnte die sterische Hinderung der Alkylierung durch die Aminogruppen sein. Auch die Aminonaphtho-

chinone 30, die in 3-Stellung einen Substituenten enthalten, waren nicht alkylierbar (s. 1.2.3.).

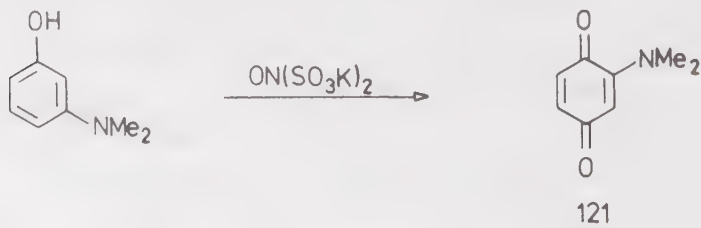
Sollte es die sterische Hinderung sein, die eine Alkylierung von 119 verhindert, dann sollte im Falle der Monoaminobenzochinonen eine Alkylierung möglich sein. Eine sterische Hinderung fällt auch bei o-Aminobenzochinonen weg (s. 4.2.3.).

3.3. Alkylierung der Monoamino-p-benzochinone 120 und 121

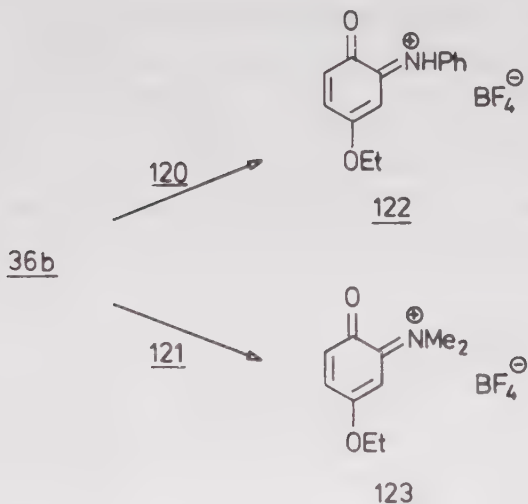
Monoamino-p-benzochinone sind im Vergleich zu Diamino-Verbindungen schwieriger herzustellen, weil die Reaktion der Benzochinone mit Aminen meist zu den diaminosubstituierten Benzochinonen führt.¹⁷⁵⁾ Anilino-p-benzochinon 120 wurde aus p-Benzochinon in der Kälte hergestellt¹⁷⁶⁾ (die Reaktion bei Raumtemperatur führt zu 2.5-Dianilino-p-benzochinon).



Dimethylamino-p-benzochinon (121) läßt sich aus Dimethylaminophenol durch Oxidation mit Kaliumnitrosodisulfonat gewinnen.¹⁷⁷⁾ (spektroskopische Daten s. Tab.21).



Die Verbindungen 120 und 121 wurden mit Triäthylxoniumtetrafluorborat (36b) in Methylenchlorid behandelt. In beiden Fällen fallen aus den roten Lösungen braune Niederschläge aus.



Die Reaktion von 121 mit 36b wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach fünf Minuten Reaktionszeit beginnt das Signal der Dimethylaminogruppen-protonen von 121 zu verschwinden ($\delta = 3.12$ ppm); dafür tauchen zwei zu tieferem Feld verschobene Signale bei 3.66 und 3.76 ppm auf. Auch die Signale der chinoiden Protonen werden im Verlauf der Reaktion tieffeldverschoben, so wie man es erwarten würde, wenn das Salz 123 entstanden wäre (s. auch 1.2.3.). Aus 120 und 121 mit 36b isolierten schwarzen Pulvern sind sehr luftempfindlich und ließen sich nicht umkristallisieren. Sie zersetzen sich beim Stehenlassen auch unter Stickstoff. Es war nicht möglich von den isolierten Verbindungen saubere ^1H -NMR-Spektren und befriedigende Elementaranalysen zu erhalten.

Es gelangen auch keine Folgeumsetzungen mit 122 und 123; sowohl Amine als auch CH-acide Verbindungen führten zu undefinierbaren Gemischen (spektroskopische Daten s. Tab.21).

Tabelle 21 Spektroskopische Daten von 121, 122 und 123

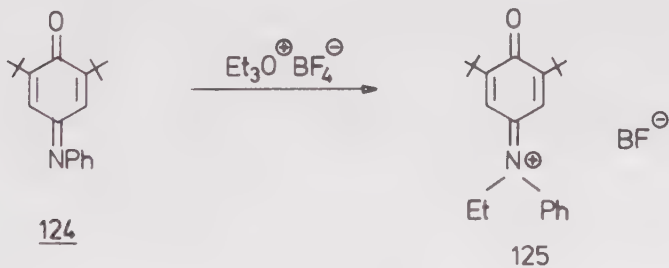
Nr.	$^1\text{H-NMR } \delta (\text{ppm})$ (CDCl_3)	IR (KBr) $\nu (\text{cm}^{-1})$	UV/Vis (CH_3CN) $\lambda (\text{nm}) (\lg \epsilon)$
<u>121</u>	3.12 (s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 5.50 (s, 1H; $\text{C}^3\text{-H}$) 6.50 (s, 2H; $\text{C}^5\text{-H}$ $\text{C}^6\text{-H}$)	1675 1635 1560	225 (4.25) 490 (3.42)
<u>122</u>	1.36 (t, $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$) 4.30 (q, $\text{OCH}_2\text{-}$) 6.70-7.60 (m, C-H)	1625 1590 1080	a) 245 (3.97) 310 (3.79) 360 (3.74) 470 (4.33)
<u>123</u>	b) 3.66 (s, NCH_3) 3.76 (s, ") 6.20 (d, C-H) 6.56 (s, ") 6.90 (d, ")	1630 1520 1050	a) 225 (4.01) 305 (3.59) 350 (S, 3.21) 450 (2.59)

a) Elektronenspektren dürften bereits während der Messung hydrolysiert vorliegen.

b) Genaue Zuordnung der Ethylprotonensignale nicht möglich

3.4. Alkylierung von Chinonimininen

Es ist bekannt, daß Chinon-mono bze. bis-imine mit Brönsted-Säuren Salze bilden¹⁷⁸⁾ (Protonierung am Stickstoff). Deshalb sollte auch die Alkylierung der Chinonimine möglich sein und zu entsprechenden Salzen führen. Dazu bietet sich z.B. die Verbindung 124 an, die durch Kondensation des 2.6-Di-t-butyl-p-benzochinons mit Anilin erhalten wurde¹⁷⁹⁾ (spektroskopische Daten s. Tab. 22). 124 reagiert mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat in Methylenchlorid praktisch quantitativ zum Salz 125.



125 stellt orangerote Kristalle dar. Im Gegensatz zu dem von Neunhöfer¹⁷²⁾ als unbeständig beschriebenen Salz 117 ist 125 an der Luft stabil (spektroskopische Daten s. Tab. 22).

Kondensationsreaktionen von 125 mit CH-aciden Verbindungen zu Chinonmethiden des Typs 66 gelangen nicht. Aus 125 entsteht mit Malodinitril neben 124 die schon von Rieker⁹⁹⁾ synthetisierte Verbindung 67.

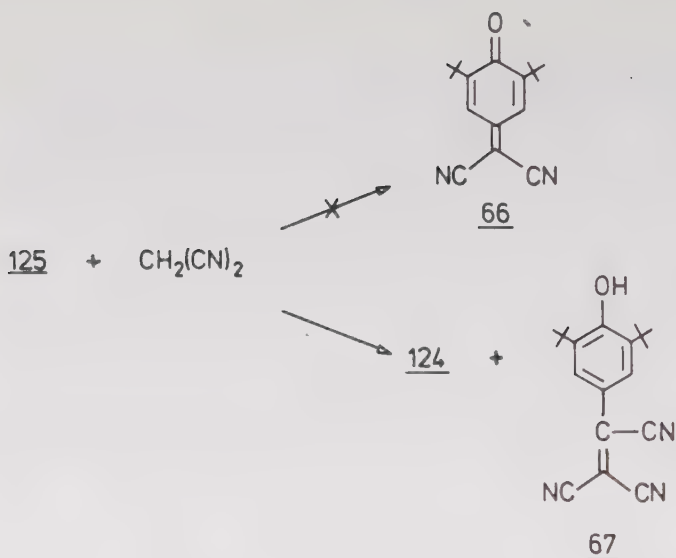
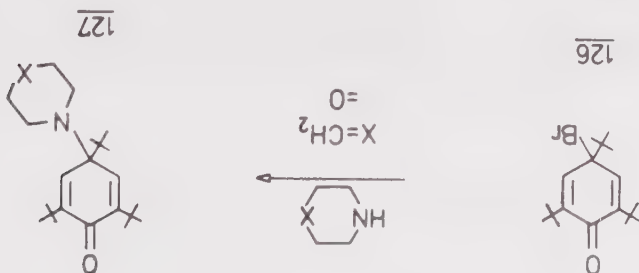


Tabelle 22 Spektroskopische Daten von 124 und 125

Nr.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/Vis (CH_3CN) λ (nm) (lg ϵ)
<u>124</u>	1.16 (s, 9H; C_3H_9) 1.30 (s, 9H; ") 6.70 (m, 7H; Ar-H C-H)	1645 1628 1590	265 (4.21) 287 (4.28) 430 (4.45)
<u>125</u>	1.06 (s, 9H; C_3H_9) 1.36 (s, 9H; C_3H_9) 1.43 (t, 6H; $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$) 4.53 (q, 4H; $\text{NCH}_2\text{-}$) 6.43 (d, 1H; C-H) 7.40 (d, 1H; C-H) 7.60 (s, 5H; Ar-H)	1660 1640 1590 1050	290 (4.21) 355 (3.79)

3.5. Umsetzung von 128 mit Aminen

4-Brom-tris-(t-butyl)cyclohexadien-1-on 126 reagiert mit Aminen unter Substitution des Bromatoms zu 127^{180,181}



Als eine gut zugängliche Ausgangsmaterial zur Synthese von Benzochinoniminium-salzen würde sich Tetrabromphenol 128¹⁸²⁻¹⁸⁴

anbieten. Analog 126 sollte eine Reaktion mit Aminen unter

Substitution der Bromatome zu 129 führen. Alle Versuche führten jedoch nicht zum gewünschten Produkt. Mit Piperidin wurde lediglich 130 isoliert (spektroskopische Daten s.Tab.23).

Eine 3-Brom-6-oxo-1,4-cyclohexadiene sind als gute selektive Bromierungsmittel bekannt¹⁸⁵⁻¹⁸⁸ sie gehen dabei in das entsprechende bromärmere Phenol über.

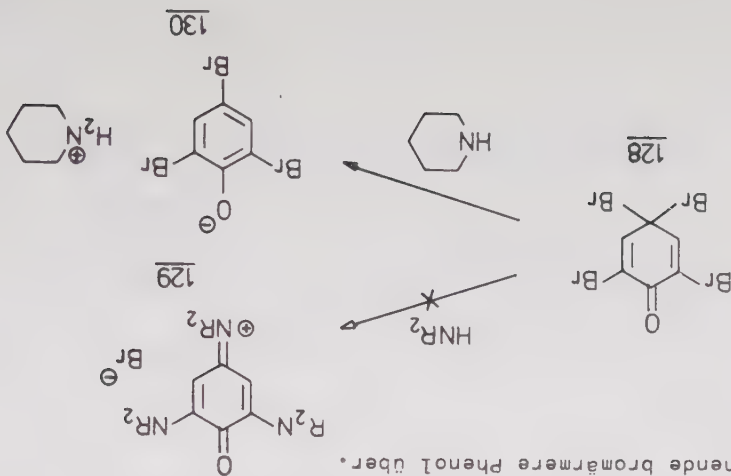


Tabelle 23 $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopische Daten von 128 und 130

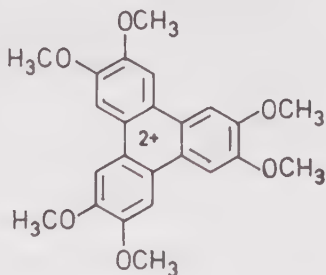
Nr. $^1\text{H-NMR}$ (ppm)	IR(KBr)	(cm^{-1})
<u>128</u> 7.53 (s, C-H)	1680	1580
	700	660
<u>130</u> 1.46 (bs, 6H: $-\text{C}_3\text{H}_6$)	1590	
2.96 (bs, 4H: NC_2H_4)	1450	
7.43 (s, 2H: C-H)	740	
9.23 (s, 2H: N-H)	725	
	670	

130 stellt farblose Kristalle dar. Im Massenspektrum findet man das für das Tribromphenol-Radikalkation typische Muster. Das IR-Spektrum zeigt starke C-Halogen-Schwingungen zwischen 600-750 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt N-H-Protonensignale bei 9.23 ppm.

4. Versuche zur Herstellung von Benzoldikationen

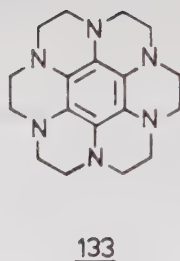
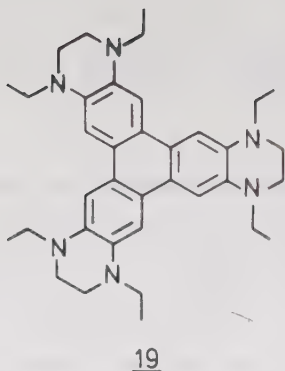
4.1. Allgemeines

Stabile Salze, bei denen eine Komponente Triplett-Grundzustand besitzt, wären als organische ferromagnetische Systeme von Bedeutung. Neben Salzen von Cyclopentadienyl-kationen kämen auch solche von Benzoldikationen für diese Verbindungsklasse in Betracht. Wassermann¹⁸⁹⁾ beobachtete für das Produkt der Umsetzung von Hexachlorbenzol mit Antimonpentachlorid und Chlor ein Triplett-Grundzustand. Von Parker¹⁹⁰⁾ wurde das Dikation 132 beschrieben, das im ESR-Spektrum ein Triplett-Signal zeigte. 132 wurde nur in Lösung erhalten; es ist oberhalb -80°C instabil.



132

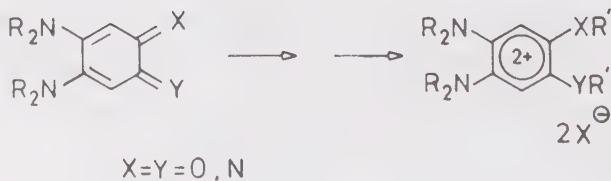
Im Hinblick auf stabile Benzoldikationen mit Triplett-Grundzustand wurde von Breslow⁴⁹⁾ das Hexaamino-benzolderivat 133 vorgeschlagen. Es sollte weitgehend planar sein. Nur bei planaren Systemen ist damit zu rechnen, daß eine Oxidation zum Radikalkation oder gar zum Dikation gelingt. Hexakisamino-benzol 133 z.B. ließ sich nicht oxidieren. Anders verhält sich jedoch 19. Durch cyclische Voltammetrie konnte 19 in Lösung bis zum Tetra-kation oxidiert werden.



Bereits in der Einleitung wurde darauf hingewiesen, daß sich Chinondiiminium-salze des Typs 16 als Benzoldikationen formulieren lassen.



Es sollte in folgenden versucht werden, über Chinone bzw. seine Derivate gemäß folgendem Schema zu Benzoldikationen zu gelangen.

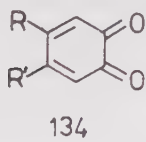


4.2. Synthese von 160 und 161 durch Alkylierung von Amino-o-benzochinonen

4.2.1. Herstellung von Amino-o-benzochinonen

4.2.1.1. Allgemeines

Amino-o-benzochinone werden allgemein durch Oxidation von Brenzcatechin mit Silber(I)oxid in Gegenwart von Aminen hergestellt. Horner und Lang¹⁹¹⁻¹⁹³⁾ haben auf diese Weise verschiedene Mono-bzw. Diaminochinone 134 synthetisiert; sie stellen rote kristalline Feststoffe dar.



a: $R' = NMe_2$ $R = H$

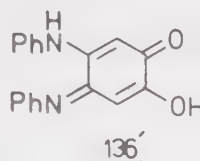
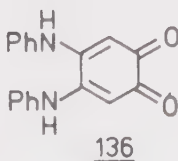
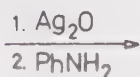
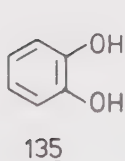
b: $R' = NMePh$ $R = H$

c: $R' = R = NMe_2$

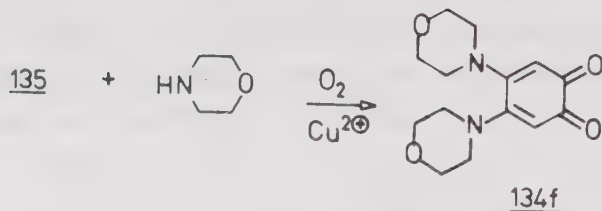
d: $R' = R = N$

e: $R' = Me$ $R = N$

Die Addition von Anilin an in situ aus Brenzcatechin erzeugtes 1.2-Benzochinon ist seit langem bekannt.¹⁹⁴⁾ Das Reaktionsprodukt wird als 4.5-Dianilino-1.2-benzochinon 136 formuliert, obwohl die tautomere Chinoniminstruktur 136' nicht auszuschließen ist.

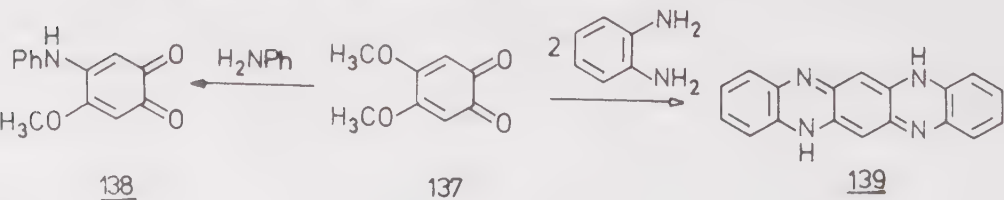


4.5-Bis-morpholino-1.2-benzochinon 134f wurde von Brackman und Havinga⁶²⁾ aus Brenzcatechin (135) mit Morpholin durch Einwirkung von Luftsauerstoff unter Kupfer(II)-ionen-katalyse in hohen Ausbeuten hergestellt (spektroskopische Daten s. Tab. 24).



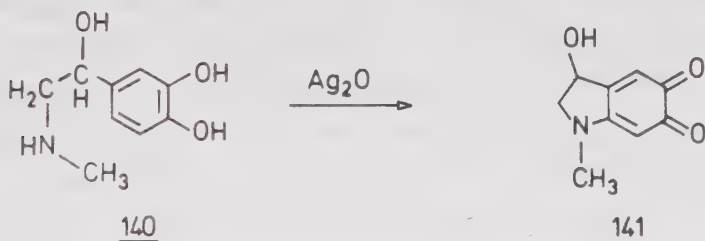
Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von Amino-o-benzochinonen ist die nucleophile Substitution von halogenierten o-Benzochinonen;^{191,195)} nur die Halogenatome in 4-(bzw.5) Stellung lassen sich nucleophil austauschen.¹⁹⁶⁾

Auch Alkoxygruppen lassen sich leicht durch Nucleophile ersetzen. Das nach der Methode von Wanzlick¹⁹⁷⁻²⁰⁰⁾ aus Brenzcatechin gut zugängliche 4.5-Dimethoxy-o-benzochinon (137) reagiert mit Anilin zu 4-Anilino-5-methoxy-o-benzochinon 138, mit o-Phenylendiamin zu Fluorindin (139).



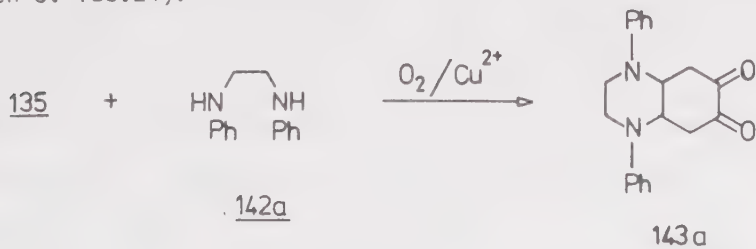
Daß eine nucleophile Addition an ein "naszierendes" o-Benzochinon auch intramolekular möglich ist, zeigt das Beispiel des

Adrenalin (140). Von biochemischem Interesse ist seine oxidative Cyclisierung zum 3-Hydroxy-1-methyl-2.3-dihydro-indol-5.6-chinon (Adrenochrom) 141.²⁰¹⁻²⁰⁵) das eine Zwischenstufe sowohl des biologischen Abbaus von Adrenalin als auch in der Umwandlung von 3.4-Dihydroxy-phenylalanin in Melaninpigmente darstellt.



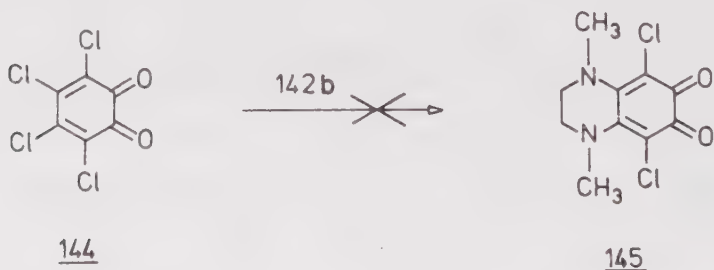
4.2.1.2. Umsetzungen von o-Benzochinonen mit 1.2-Diaminen

Die Herstellung von Amino-benzochinonen nach Brackman und Havinga⁶²⁾ sollte auch mit Ethylendiamin gelingen und zu Verbindungen des Typs 143a führen. Tatsächlich erhält man nach dieser Methode aus Brenzcatechin (135) und Diphenylethyldiamin (142a) das rote o-Benzochinon 143a (spektroskopische Daten s. Tab.24).



Reaktionen mit anderen Diaminen wie z.B. Dimethylethyldiamin (142b) oder Dibenzylethyldiamin (142c) lieferten jedoch nicht die gewünschten Produkte. Mit 142b wurde ein schwerlösliches, schwarzes Pulver isoliert; vermutlich ein Aminkomplex des Kupfer(II)-salzes.²⁰⁶⁾

Da das oben am Beispiel von 142a erwähnte Verfahren offenbar nicht allgemein anwendbar ist und auch schon bei 143a relativ schlechte Ausbeuten liefert, wurde versucht, chlorierte o-Chinone wie Tetrachlor-o-benzochinon (144) mit 1.2-Diaminen umzusetzen. Es entstand aber aus 144 und 142b nicht 145, sondern nur eine tiefblaue Lösung, vermutlich eines CT-Komplexes. CT-Komplexe von Tetrachlor-benzochinonen mit Aminen sind bekannt.²⁰⁷⁾



Auch Alkoxygruppen in Chinonen lassen sich nucleophil substituieren.¹⁹⁷⁾ Die Einführung von primären, aliphatischen Aminogruppen in die 4-Stellung des 1.2-Naphthochinons gelingt am besten, wenn man von 4-Ethoxy-naphthochinon ausgeht.^{27,66,208)} Setzt man in diesem Sinne 137 mit 142b bzw. 142c in Methanol bei Raumtemperatur um, so entstehen die Amino-o-benzochinone 143b und 143c. Sie fallen aus der methanolischen Lösung als feine,

rote Nadeln aus, die jedoch an der Luft schnell braun werden; unter Stickstoff sind sie unbegrenzt haltbar (spektroskopische Daten s.Tab.24).

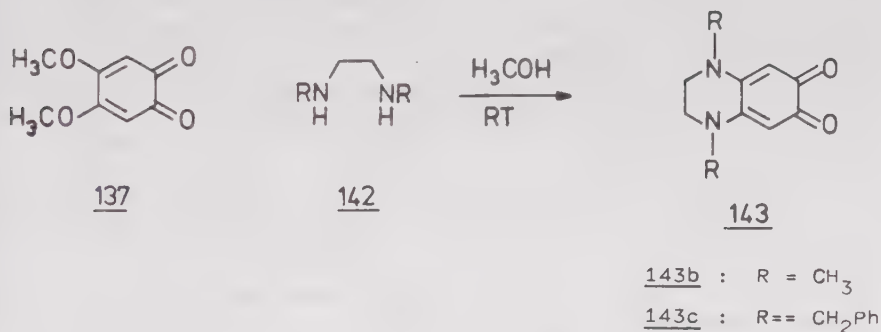


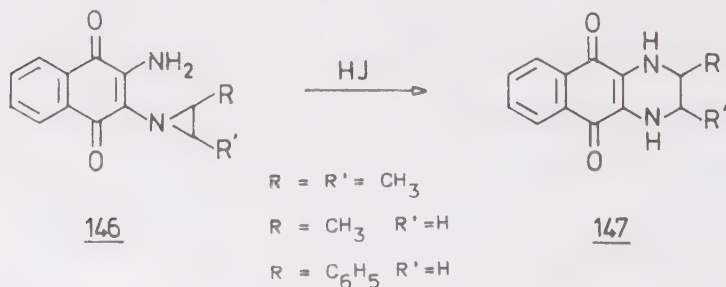
Tabelle 24 Spektroskopische Daten von 134f und 143

Nr.	¹ H-NMR (ppm) δ (CDCl ₃)	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	UV/Vis (CH ₃ CN) λ (nm)(lg ε)
<u>134f</u>	3.36 (m, 4H; NC ₂ H ₄ -) 3.83 (m, 4H; OC ₂ H ₄ -) 5.70 (s, 2H; C-H) C-H)	1640 1575 1540	233 (4.17) 379 (4.05) 480 (3.05)
<u>143a</u>	3.83 (s, 4H; CH ₂ -CH ₂) 5.12 (s, 2H; C-H) 7.33 (s, 10H; Ar-H)	1600 1530	220 (S, 4.15) 250 (4.26) 290 (S, 3.75) 367 (4.07) 460 (3.08) 482 (3.12) 540 (S, 2.53)

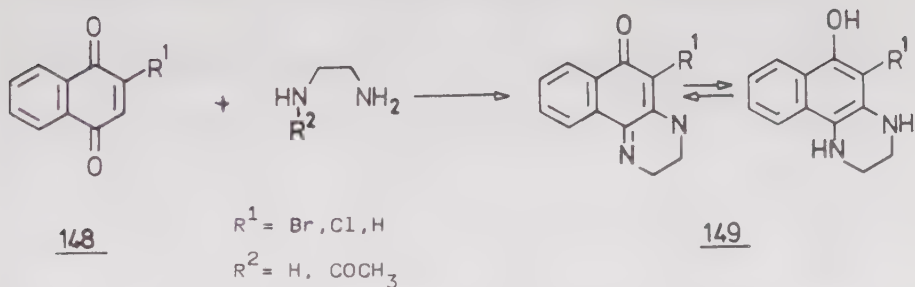
Tabelle 24 (Fortsetzung)

Nr.	$^1\text{H-NMR } \delta (\text{ppm})$ (CD_3CN)	IR (KBr) $\gamma (\text{cm}^{-1})$	UV/Vis (CH_3CN) $\lambda (\text{nm}) (\lg \epsilon)$
<u>143b</u>	3.03 (s, 4H; NCH_3) 3.43 (s, 4H; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) 5.23 (s, 2H; C-H)	1600 1590 1550	219 (4.31) 240 (S, 3.98) 260 (3.69) 354 (4.37) 370 (S, 4.27) 485 (2.62)
<u>143c</u>	3.63 (s, 4H; NCH_2) 4.53 (s, 4H; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) 5.33 (s, 2H; C-H) 7.30 (s, 10H; Ar-H)	1600 1540	209 (4.44) 240 (S, 4.13) 359 (4.39) 370 (S, 4.27) 485 (2.71)

4.5-Diamino-o-benzochinone des Typs 143 waren bisher nicht bekannt. Bekannt sind in der Naphthochinonreihe die Verbindungen 147 ; hier sind die Aminogruppen ebenfalls über eine Ethanbrücke miteinander verbunden. 147 wurde aus 2-Amino-3-aziridin-1.4-naphthochinon (146) erhalten.²⁰⁹⁾



Bekannt ist auch die Umsetzung der Naphthochinone 148 mit Ethylendiamin zu 149.²¹⁰⁾



In der p-Benzochinonreihe wurden einfach-oder zweifach überbrückte Amino-p-benzochinone des Typs 150 und 151 synthetisiert.^{211,212)}

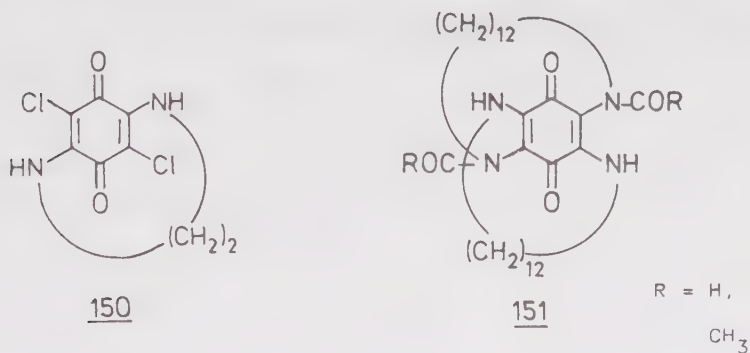
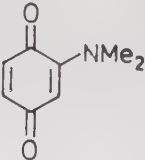
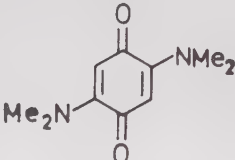
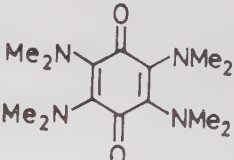
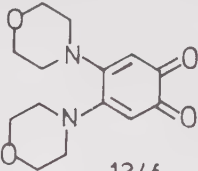
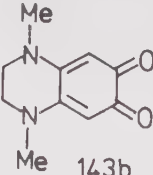
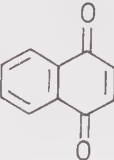
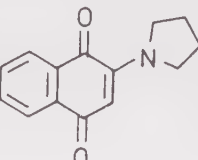
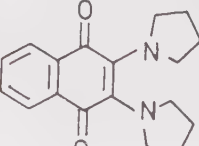
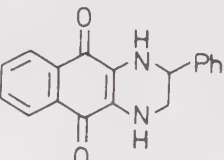


Tabelle 25 Carbonylfrequenzen verschiedener Aminoquinone
($\nu_{C=O}$ (cm^{-1}))

 <u>152</u> 1681	 <u>121</u> 1635 1675	 <u>118</u> 1650	 <u>153</u> 1630
 <u>154</u> 1667	 <u>134f</u> 1640	 <u>143b</u> 1600	
 <u>155</u> 1664	 <u>30</u> 1630 1675	 <u>156</u> 1640	 <u>147</u> 1610

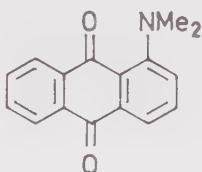
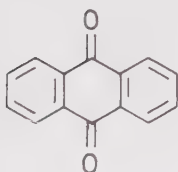
In den IR-Spektren von 143a-c fallen die sehr tiefliegenden Carbonylbanden auf (1600 cm^{-1}); bei den bisher bekannten Aminochinonen liegen sie deutlich höher (vgl. Tab. 25).

Aminochinone gehören zum Strukturtyp der β -Amino-vinylketone 119.¹⁷⁴⁾ Sie lassen sich als vinylenhomologe Carbonsäureamide durch mehrere Grenzstrukturen beschreiben.

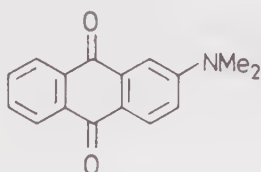


119

Mit Hilfe dieser Formulierung läßt sich die tiefe C=O-Frequenz erklären, die für 119 typisch ist. Tiefe Carbonylfrequenzen wurden auch bei den Amino-anthrachinonen (wie z.B. 157, 158) gefunden.²¹³⁾



157



158

$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1}) 1676

1645

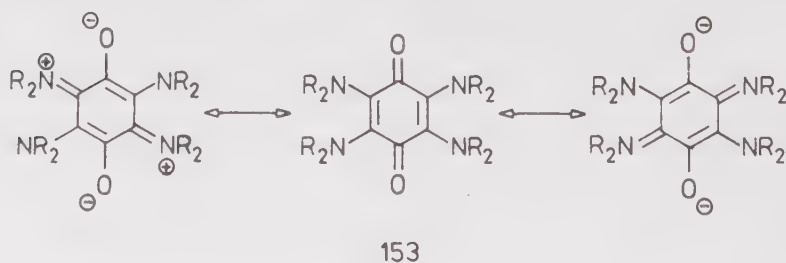
1650

1650

1667

Wie aus der Tabelle 25 ersichtlich wird, ist die Frequenz der mit der Aminogruppe in Konjugation stehenden Carbonylgruppe zu niedrigen Wellenzahlen verschoben; man findet im IR-Spektrum von Mono-dimethylamino-p-benzochinon (121) zwei verschiedene Carbonylbanden.

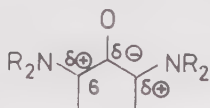
Besonders stark ausgeprägt ist die Verschiebung der Carbonylbande beim Übergang vom p-Benzochinon zum Tetrakis-dimethylamino-p-benzochinon (153) ($\Delta = 51 \text{ cm}^{-1}$). Dem für die Tetraamino-p-benzochinone vorgeschlagenen Begriff "Stellachinone" liegt die Vorstellung zugrunde, daß in diesen Verbindungen "die chinonide Struktur weitgehend zurücktritt", indem durch Delokalisation der freien Elektronen der N-Atome ein Zustand höherer Symmetrie erreicht wird. Dies soll durch die folgende Schreibweise zum Ausdruck gebracht werden.



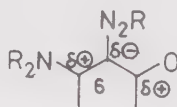
Nähere Untersuchungen zeigen aber, daß diese Aussage zu weit geht. Zwar liegt die Carbonyl-Valenzschwingung von 153 bei 1630 cm^{-1} bei einer für Chinone sehr niedrigen Wellenzahl. Nach der von Fassel²¹⁴⁾ angegebenen Korrelation entspricht dem aber eine C=O-Bindungslänge von ca. 1.25 Å. Die Dehnung gegenüber der reinen d.h. durch Konjugation unbeeinflussten

C=O-Bindung von 1,22 Å, wie man sie z.B. im Acetaldehyd²¹⁵⁾ sowie im p-Benzochinon²¹⁶⁾ findet, ist also nur geringfügig. Das bedeutet, daß die Tetraamino-chinone im Grundzustand wirklich Chinone mit zwei diskreten Carbonylgruppen und zwei echten C=C-Doppelbindungen sind (vgl.Seite 69).

Später wurden Tetraaminochinone von Kulpe²¹⁷⁾ als gekreuzt konjugierte, nichtalternierende Polymethine beschrieben und ihre Eigenschaften im Sinne einer nicht-chinoiden Verbindungs-klasse interpretiert. Als Polymethinelemente, die sich im sechsgliedrigen Ring überlagern und verzweigen, formuliert er die beiden nicht alternierend substituierten Trimethinbausteine 159a und 159b.



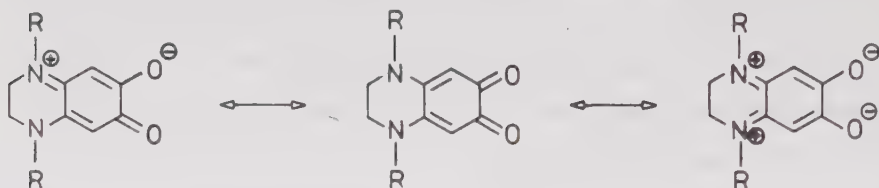
159a



159b

Die relativ hohe C=O-Frequenz und geringe Reaktivität von 153 im Vergleich mit 143 könnten sich daraus ergeben, daß die Aminogruppen wegen der sterischen Hinderung zur vollen Konjugation nicht befähigt sind. Bei den meisten bisher bekannten Diamino-chinonen, wie z.B. 118, 134, ist die sterische Hinderung so groß, daß die C=O-Valenzschwingung unerwartet geringe Rotverschiebung zeigen. Bei 143 degegen ist durch den Ring-schluß die optimale Konjugation des Chinon- π -Systems mit den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome möglich. Die maxi-

male Donorstärke der Aminogruppen sollten zu einem Bindungsausgleich im Sinne folgender Resonanzstrukturen führen. Die relativ tiefe C=O-Frequenz und hohe Reaktivität dieser Verbindungen erklären sich daraus.



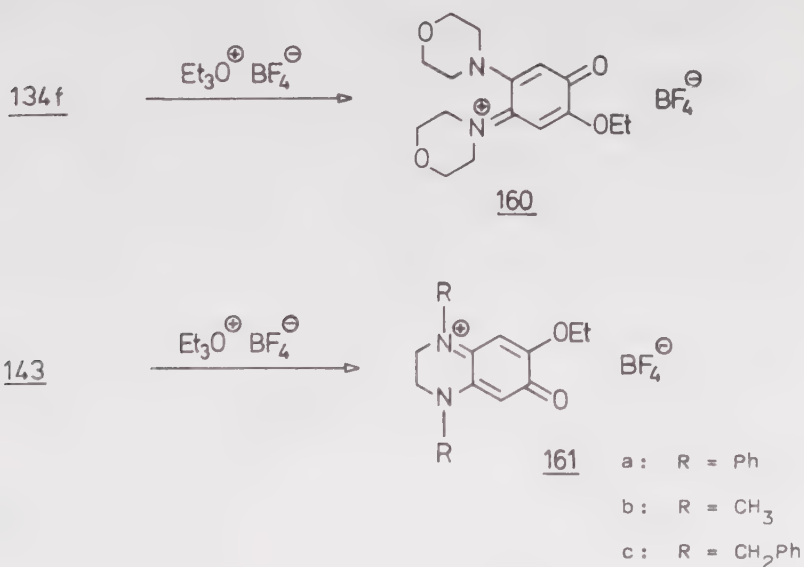
- 143 a R = Ph
 b R = CH₃
 c R = CH₂Ph

Die Protonen der CH₂-Gruppen geben im ¹H-NMR-Spektrum von 143a-c ein scharfes Singulett. Die einfachen ¹H-NMR-Spektren von 143 sprechen dafür, daß entweder eine planare Struktur des Piperazin-Ringes oder eine schnell invertierende leicht gewellte Struktur vorliegt.

Lösungen von 143 in starken Säuren, wie Trifluoressigsäure, zeigen starke Halochromie. Das Elektronenspektrum von 143 in Trifluoressigsäure zeigt eine längstwellige Bande bei 595 nm. Eine analoge Bande findet man bei der alkylierten Verbindung 161b (s. Seite 107, Abb. 4).

4.2.3. Alkylierung von Amino-o-benzochinonen

Die sterische Hinderung der Alkylierung, wie sie bei den 2.5-Diamino-p-benzochinonen auftrat (s. 3.1), sollte bei den Amino-o-benzochinonen keine Rolle mehr spielen. Tatsächlich reagieren die neu hergestellten Amino-o-benzochinone 143 und das einfach zugängliche 4.5-Dimorpholino-o-benzochinon (134f) mit Triäthylloxonium-tetrafluoroborat in Methylenchlorid bei Raumtemperatur zu den roten bzw. tiefvioioletten Salzen 160 und 161 (spektroskopische Daten s.Tab. 26).

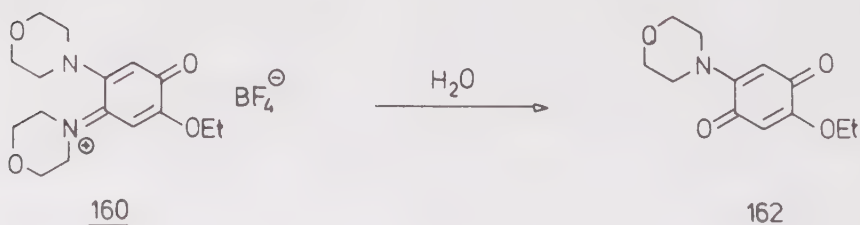


Die Salze 160 und 161 sind sehr hygroskopisch, sie zersetzen sich auch beim Stehenlassen unter Stickstoff. Isoliert und spektroskopisch untersucht wurden nur 160 und 161b.

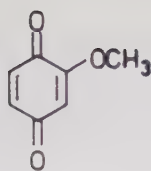
161c wurde gleich mit CH-aciden Verbindungen weiter umgesetzt, auf die Isolierung und Umsetzung von 161a wurde verzichtet. Die spektroskopischen Daten von 160 und 161b lassen keinen Zweifel darüber, daß es sich in beiden Fällen um O- und nicht um N-alkylierte Verbindungen handelt. Die tiefe Lage der Ethylprotonensignale (s.Tab.26) schließt eine N-Alkylierung aus (vgl.1.2.1.). Die Vinylprotonensignale im ^1H -NMR-Spektrum von 160 und 161 sind zwei Singulets und erscheinen bei tieferem Feld als in den Ausgangschinonen 134f und 143.

Das IR-Spektrum von 161b zeigt nicht mehr die Carbonylbande der Ausgangssubstanz bei 1600 cm^{-1} , sondern eine neue Bande im Doppelbindungsbereich bei 1630 cm^{-1} .

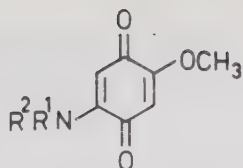
Aus 160 erhält man durch Hydrolyse das Chinon 162 (spektroskopische Daten s.Tab.26). Diese Reaktion ist ein weiterer Beweis zusätzlich zu den Spektren, daß es sich bei 160 um eine O-alkylierte Verbindung handelt.



Alkoxy-amino-p-benzochinone des Typs 162 sind bekannt.^{218,219)} 164a-c z.B. werden aus Methoxy-p-benzochinon 163 mit Aminen hergestellt.



163



164

a : $\text{R}^1 = \text{H}$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$

b : $\text{R}^1 = \text{H}$ $\text{R}^2 = \text{Ph}$

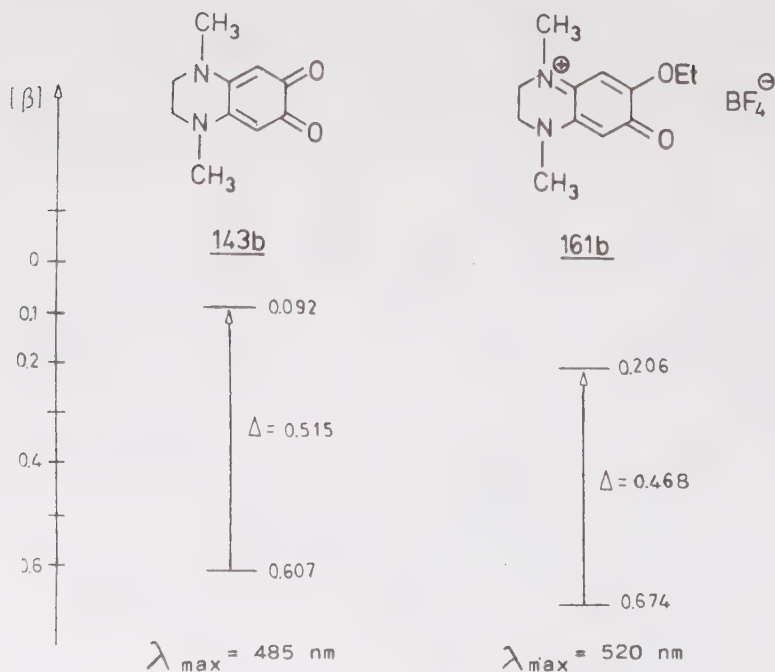
c : $\text{R}^1 - \text{R}^2 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

Tabelle 26 Spektroskopische Daten von 160, 161 und 162

Nr.	$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm) (CD_3CN)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/Vis (CH_3CN) λ (nm) (lg ϵ)
<u>143</u>	1.46 (t, 3H; OCH_2-CH_3)	1650	245 (3.95)
<u>160</u>	3.56 (m, 16H; $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$)	1600	350 (4.12)
	4.23 (q, 2H; OCH_2-)	1550	515 (2.97)
	5.76 (s, 1H; C-H)	1080	
	6.46 (s, 1H; C-H)		
<u>161b</u>	1.40 (t, 3H; OCH_2-CH_3)	1630	226 (4.41)
	2.96 (s, 4H; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)	1570	340 (4.29)
	3.56 (bs, 6H; $\text{N}-\text{CH}_3$ $\text{N}-\text{CH}_3$)	1080	370 (3.75)
	4.23 (q, 2H; OCH_2-)		450 (3.20)
	5.40 (s, 1H; C-H)		520 (3.22)
	6.10 (s, 1H; C-H)		
<u>162</u>	(CDCl_3)		
	1.43 (t, 3H; OCH_2-CH_3)	1660	245 (3.95)
	3.46-3.76 (m, 8H; $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)	1630	350 (4.12)
	3.96 (q, 2H; OCH_2-)	1580	515 (2.97)
	5.66 (bs, 2H; C-H)		

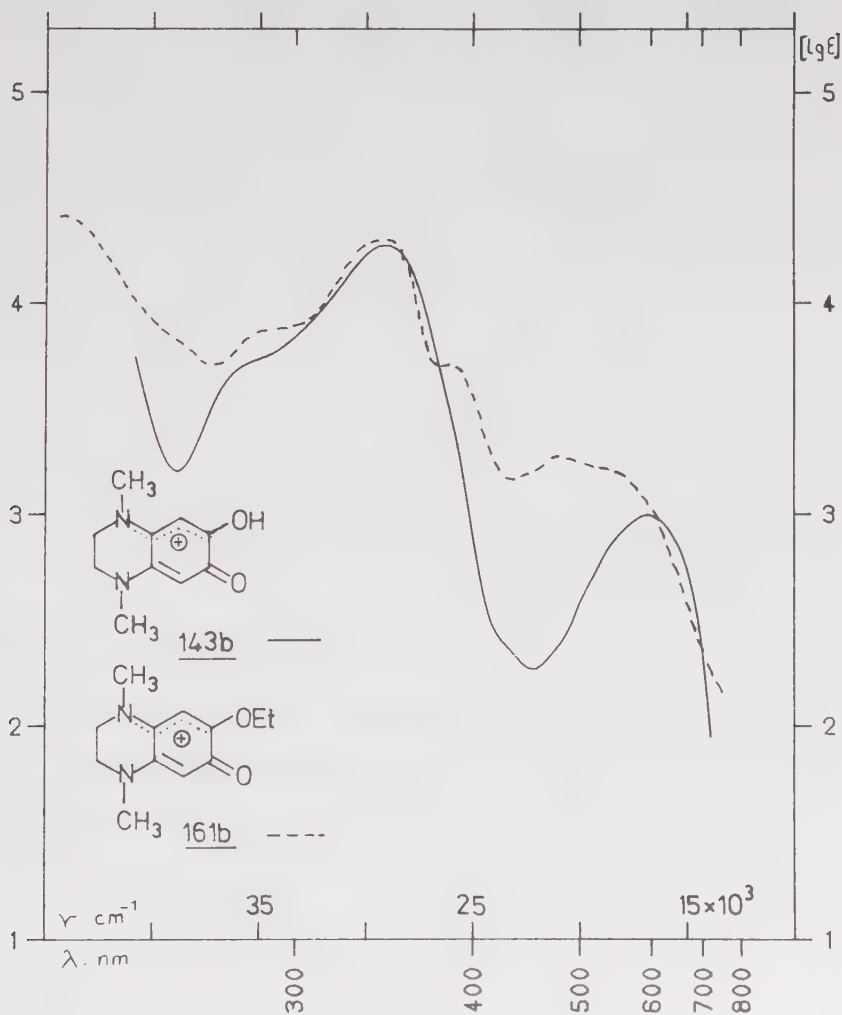
160 lag bereits während der spektroskopischen Messungen größtenteils hydrolysiert in Form von 162 vor. Die UV/Vis-Spektren dürften daher eher den Hydrolyseprodukten zuzuschreiben sein. Die Ausgangschinone 143 und ihre Alkylierungsprodukte 161 zeigen augenfällige Farbunterschiede: 143b ist rot ($\lambda = 485 \text{ nm}$), 161b tiefviolett ($\lambda = 520 \text{ nm}$). Die bathochrome Farbverschiebung beim Übergang von 143b zu 161b wird verständlich, wenn man sich das Orbitalschema dieser Verbindungen anschaut (s. Schema 8). Der HOMO-LUMO-Übergang erfordert bei 143b eine größere Energie als bei 161b. Den Spektrenvergleich zwischen der proto-

Schema 8 Nach HMO berechnete HOMO/LUMO- Energien von 143b und 161b



nierten und alkylierten Verbindung zeigt Abbildung 4.

Abbildung 4 Elektronenspektren von 143 und 161b



4.3. Reaktionen von 161 mit Alkylierungsmitteln

Es sollte nun im folgenden versucht werden, die Verbindung 161 noch einmal zu alkylieren. Alle Alkylierungsversuche führten jedoch nicht zur gewünschten Verbindung 165.

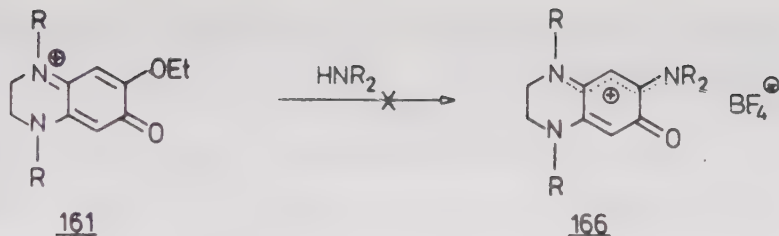


165 wäre als vierfach donor substituiertes Benzoldikation von Interesse (s. Einleitung).

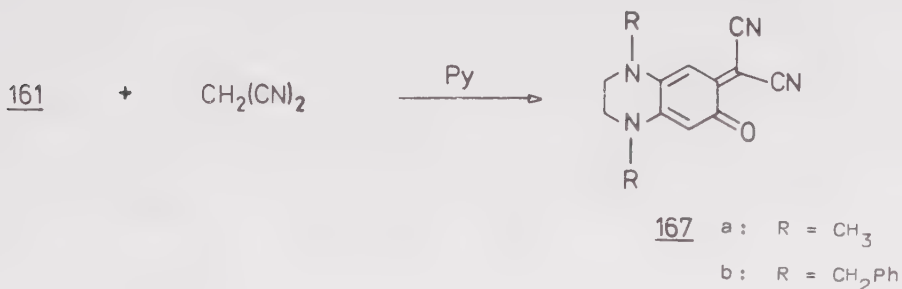
4.4. Reaktionen von 160 und 161 mit Nucleophilen

"o-Benzochinonmethide"

Die "alkylierten Aminonaphthochinone" 37 und 38 ließen sich mit sekundären Aminen in Chinoniminium-Salze 40, mit CH-aciden Verbindungen in neue Chinonmethide überführen (s. 1.2.4 und 2.2). Analog sollten sich die Salze 160 und 161 verhalten. Die Umsetzung zu 166 mit sekundären Aminen, wie z.B. Diethylamin, Morpholin oder Trimethylsilyl-diethylamin gelang jedoch nicht; jedesmal entstanden braune nicht identifizierbare Produktgemische.



Die große Empfindlichkeit der Salze 160 und 161 gegen z.B. Feuchtigkeit, Sauerstoff und Säuren macht allgemein die Umsetzungen schwierig. Mit Malodinitril in Pyridin konnten jedoch 167ab in Form blauschwarz glänzender Nadeln erhalten werden (Lösung grün) (spektroskopische Daten s.Tab. 27).



Auch 160 reagiert mit Malodinitril; augenblicklich tritt eine grüne Färbung (analog 161) auf, die innerhalb kürzester Zeit in braun übergeht. Es konnte hier kein sauberes Produkt isoliert werden.

167 löst sich in polaren organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Acetonitril, mit intensiv grüner Farbe. Die Verlängerung des konjugierten Systems durch die Dicyanmethylen-Einheit in 167 verursacht gegenüber 143 erwartungsgemäß eine bathochrome Ver-

schiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums im Elektrospektrum (s.Tab.27).

Die Carbonylbanden in den IR-Spektren der o-Chinonmethide 167 sind im Vergleich zu denen der o-Chinone 143 um ca. 10 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben; sie liegen aber immer noch tiefer als die der Aminochinone des Typs 118 und 134. Die Cyanbande ist sehr intensiv und etwas verbreitert.

In den ^1H -NMR-Spektren von 167 erscheinen die "chinoiden" Protonen als zwei Singulets; die Protonensignale des Piperazinsrings zeigen zwar keine deutliche Aufspaltung, sind aber verbreitert.

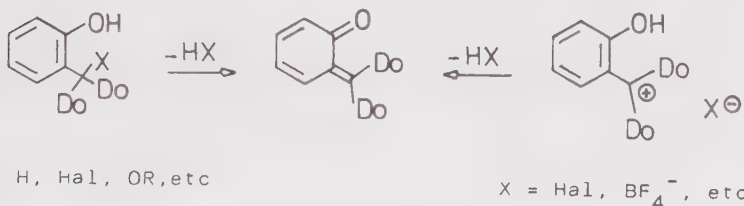
Tabelle 27 Spektroskopische Daten von 167

Nr.	^1H -NMR (CD_3CN) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/Vis (CH_3CN) λ (nm) (lg ϵ)
<u>167a</u>	2.96 (s, 3H; N- CH_3) 3.13 (s, 3H; N- CH_3) 3.50 (bs, 4H; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) 5.16 (s, 1H; C-H) 5.60 (s, 1H; C-H)	2200 1615 1550	242 (4.27) 335 (4.36) 410 (S, 4.26) 432 (4.36) 454 (S, 4.25) 550 (S, 3.33) 603 (3.53) 645 (3.49)
<u>167b</u>	3.70 (bs, 4H; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) 4.53 (s, 2H; N- CH_2Ph) 4.66 (s, 2H; ") 5.30 (s, 1H; C-H)	2200 2190 1610 1540	248 (4.31) 335 (3.95) 420 (S, 4.33) 435 (4.41)

Tabelle 27 (Fortsetzung)

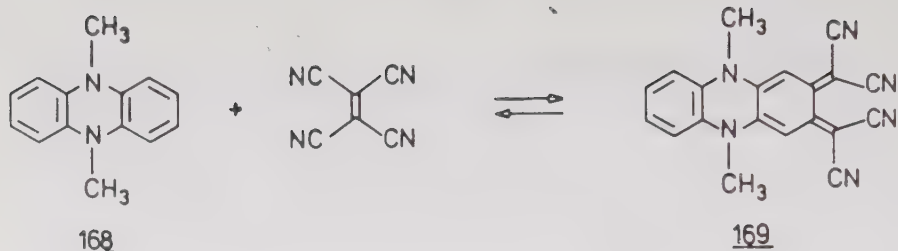
Nr.	$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV/Vis (CH_3CN) λ (nm) ($\lg \epsilon$)
<u>167b</u>	5.86 (s, 1H; C-H) 7.30 (bs, 10H; Ar-H)		460 (S, 4.29) 550 (S, 3.35) 610 (3.54) 650 (3.49)

o-Benzochinonmethide, deren Methylenwasserstoffatome durch elektronenabgebende Gruppen, wie Amino-, Alkoxy-etc., ersetzt sind, sind bekannt²²⁰⁻²²³⁾ und werden wie unten beschrieben hergestellt.



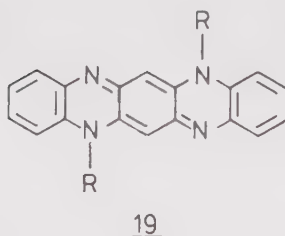
Über akzeptorsubstituierte o-Benzochinonmethide findet man jedoch wenig in der Literatur. 167 stellt ein neuer Typ von o-Benzochinonmethiden dar.

Eine mit 167 verwandte Verbindung ist 169. 169 wurde kürzlich²²⁴⁾ aus dem Phenazin 168 und Tetracyanethylen hergestellt. Die Autoren bezeichnen 169 als eine neue Farbstoffklasse, die eine hohe thermische und chemische Stabilität aufweist.



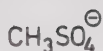
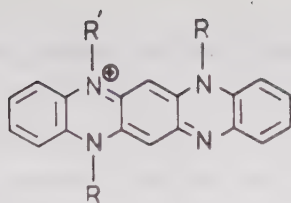
4.5. Umsetzung von 19 mit Alkylierungsmitteln

Interessante Vertreter der Farbstoffe mit Chinondiimin-Struktur sind die Fluorindine 19.⁴³⁻⁴⁵⁾



- a: R = H
- b: R = Alk
- c: R = Aryl

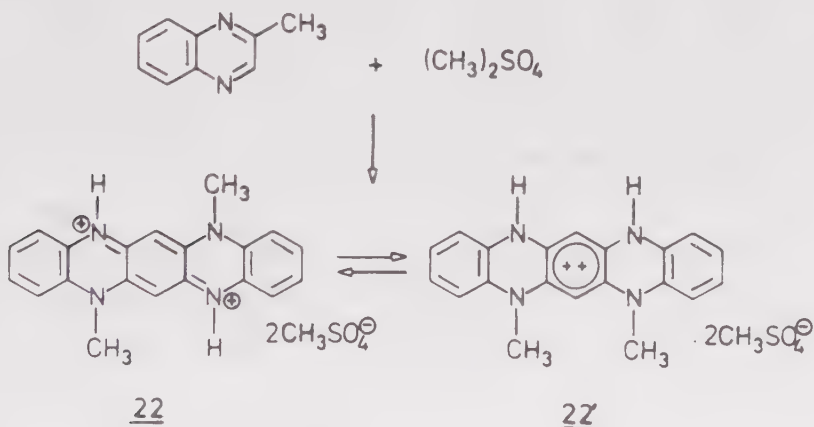
Die Schwerlöslichkeit und Alkaliempfindlichkeit von 19 stehen einer technischen Verwertung entgegen. Alkalische, leichtlösliche Derivate dieser Verbindungen entstehen jedoch, wenn man sie mit Alkylierungsmitteln behandelt. Die Farbe der erhaltenen Alkylderivate 20⁴⁶⁾, welche als Fluorindiniumverbindungen bezeichnet werden, ist violettblau bis blau. Die leicht löslichen Salze geben auf tierischer und pflanzlicher Faser licht- und waschechte Färbungen von großer Intensität.



- a: $\text{R} = \text{CH}_3$ $\text{R}' = \text{CH}_3$
 b: $\text{R} = \text{CH}_3$ $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$
 c: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ $\text{R}' = \text{CH}_3$
 d: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$

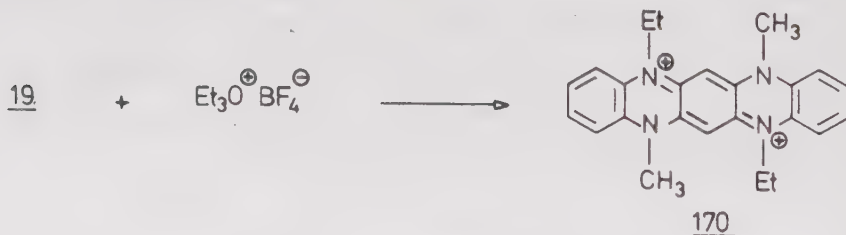
20

Bei der Umsetzung von 2-Methyl-chinoxalin mit Dimethylsulfat erhielten Wahl, Le Bris und Berkowitch⁵⁰⁾ die diprotonierte Verbindung 22. Formal betrachtet stellt 22 ein vierfach donor-substituiertes Benzol-Dikation (22') dar.



Es sollte im folgenden versucht werden, 19 zweimal zu alkylieren und so zum symmetrischen Benzol-Diaktion 170 zu gelangen. Für die Alkylierungsversuche wurde das Dimethylfluorindin (19b) genommen. Wahl und Mitarbeiter haben die Herstellung von 19b als eine einfache Einstufensynthese beschrieben, aber es gelang ihnen nicht, diese Verbindung analysenrein zu bekommen. Nach mehrmaligen Umkristallisationsversuchen blieb die Analyse immer noch fehlerhaft.

Behandelt man 19b mit Triäthylloxonium-tetrafluoroborat in Methylenchlorid, so entsteht sofort eine tiefblaue Farbe. Die gleiche Farbe tritt auch dann auf, wenn 19 mit starken Säuren behandelt wird (22 ist blau). Nach zweitägigem Stehenlassen wurde ein schwarzes Pulver abgesaugt (spektroskopische Daten s. Tab.28).



Es war jedoch schwierig, von diesem schwerlöslichen Festkörper ein gutes ^1H -NMR-Spektrum zu erhalten. Die N-Alkylprotonensignale erscheinen bei hohem Feld (>4 ppm), wie es auch in 22 der Fall ist. Die Elektronenspektren von 19 in starken Säuren und das von 22 sind identisch mit den von 170. Dies läßt den Schluß zu, daß in 170 die gleiche Struktureinheit vorliegt wie in 22 (s. Abb. 5).

Abbildung 5 Elektronenspektren von 22 und 170

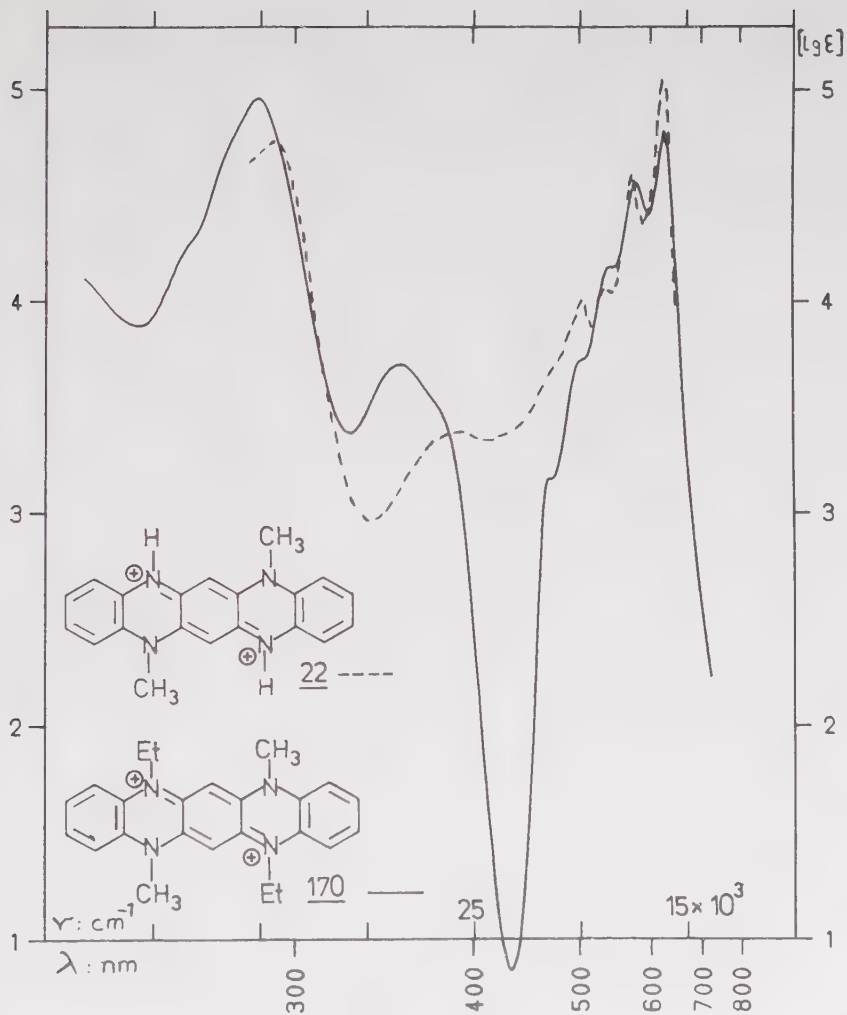


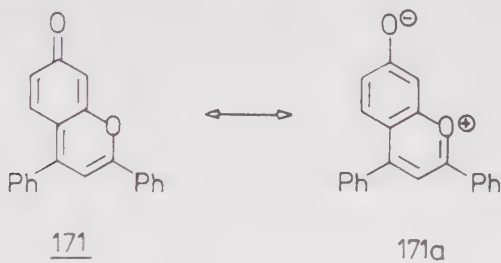
Tabelle 28 Spektroskopische Daten von 19b (R=Me) und 170

Nr.	$^1\text{H-NMR } \delta (\text{ppm})$ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)	IR (KBr) $\nu (\text{cm}^{-1})$	UV/Vis $\lambda (\text{nm}) (\lg \epsilon)$ (EtOH)
<u>19b</u>	4.30 (s, 6H; N-CH ₃) 6.22 (s, 2H; C-H) 6.91-7.82 (m, 8H; Ar-H)	2873 1562	487 (3.74) 522 (4.27) 562 (4.69)
<u>170</u>	(CF ₃ CO ₂ H) 1.66 (t, 6H; NCH ₂ -CH ₃) 4.10 (bs, 6H; N-CH ₃) 4.76 (q, 4H; N-CH ₂ -) 7.10-7.80 (m, 8H; Ar-H)	1600 1580 1520 1080	(CH ₃ CN) 285 (4.96) 353 (3.70) 575 (4.56) 625 (4.80)

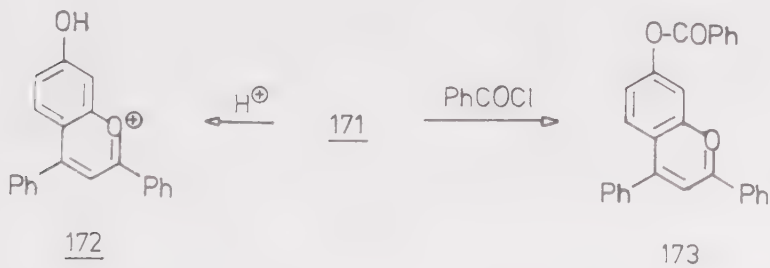
5. Umsetzung von 2.4-Diphenyl-7-oxo-7-H-benzopyran (171)
mit 36 b

5.1. Allgemeines

Zur Klasse der stark polaren Carbonylverbindungen gehört auch das Benzopyran 171, das wegen seiner leuchtend gelben Farbe den Trivialnamen "Dracorubin" erhalten hat.²²⁵⁾ Das hohe Dipolmoment dieser Verbindung weist auf einen hohen Anteil der Grenzstruktur 171a am Grundzustand hin.



Der Tendenz zur Ausbildung einer Piryliumstruktur entsprechend erfolgen die Protonierung und Acylierung von 171 an der Carbonylgruppe, wobei die Verbindungen 172 und 173 entstehen.



5.2. Umsetzung von 171 mit 36b

Analog der beschriebenen Protonierung sollte auch die Alkylierung von 171 erfolgen. Behandelt man 171 in Methylenchlorid mit Triäthylloxonium-tetrafluoroborat (36b), so entsteht das leuchtend gelbe Salz 174 in fast quantitativer Ausbeute (spektroskopische Daten s. Tab.29).

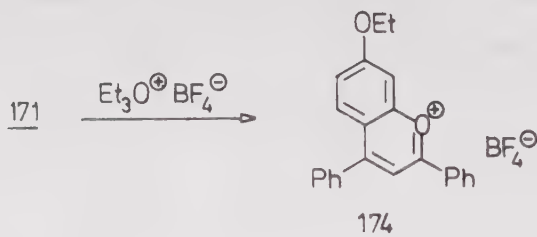
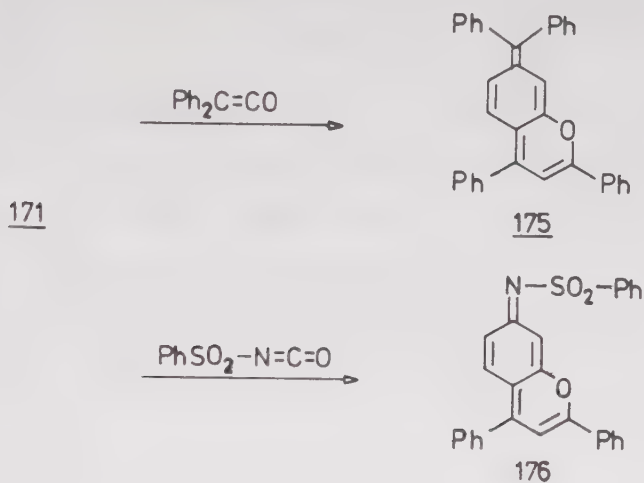


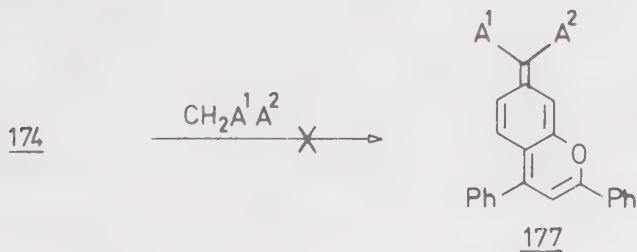
Tabelle 29 Spektroskopische Daten von 171 und 174

Nr.	$^1\text{H-NMR}$ (ppm)	IR (KBr) γ (cm $^{-1}$)	UV/Vis λ (nm,lg ϵ)
<u>171</u>	(CDCl $_3$) 6.56 (m, Ar-H C-H)	1635 1590 1560	(CHCl $_3$) 240 (4.20) 305 (4.41) 485 (4.11) 510 (4.09) 560 (S,3.77)
<u>174</u>	(CF $_3$ CO $_2$ H/CDCl $_3$) 1.56 (t,3H; OCH $_2$ -CH $_3$) 4.43 (q,2H; OCH $_2$ -) 7.53-8.56 (m,14H, Ar-H C-H	1620 1580 1080	(CH $_3$ CN) 265 (4.40) 350 (4.32) 435 (4.55)

Pöpperl⁷⁷⁾ gelang es, 171 mit Diphenylketen zu 175, mit Benzol-sulfonylisocyanat zu 176 umzusetzen.



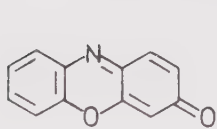
Umsetzungen von 174 mit CH-aciden Verbindungen sollten zu analogen Verbindungen des Typs 177 führen. Es gelang aber unter verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht, aus 174 das Chino-dimethan 177 zu erhalten.



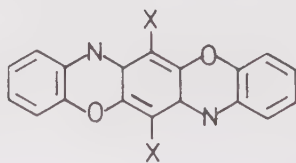
6. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen einiger als Farbstoffe interessanter Verbindungen

6.1. Allgemeines

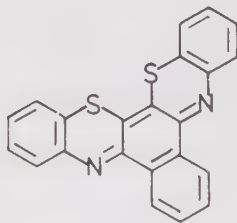
Nachdem in neuerer Zeit die weite Verbreiterung von Phenoxazonfarbstoffen in der Natur erkannt wurde,²²⁶⁻²²⁸⁾ haben Verbindungen dieses Typs (178) mehr Interesse gefunden. Ihre Synthesen sowie ihre Eigenschaften wurden untersucht; das gleiche gilt auch für die Triphenodioxazin-Derivate 179²²⁹⁾ die als Küpenfarbstoffe Interesse finden, oder auch für 180.²³⁰⁾ Das Verhalten dieser Farbstoffe sollte im Hinblick auf ihre Eigenschaften gegenüber Protonierung bzw. Alkylierungsmitteln untersucht werden.



178



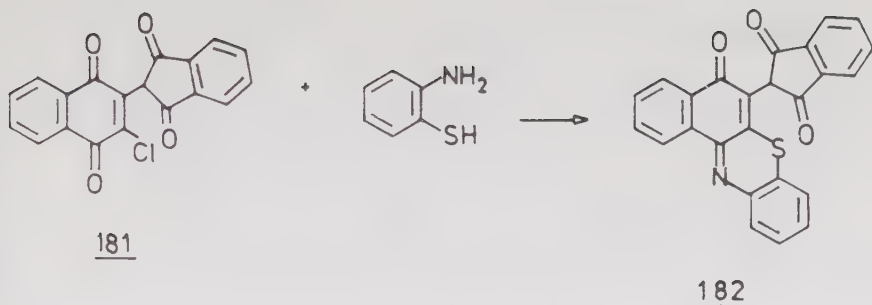
179



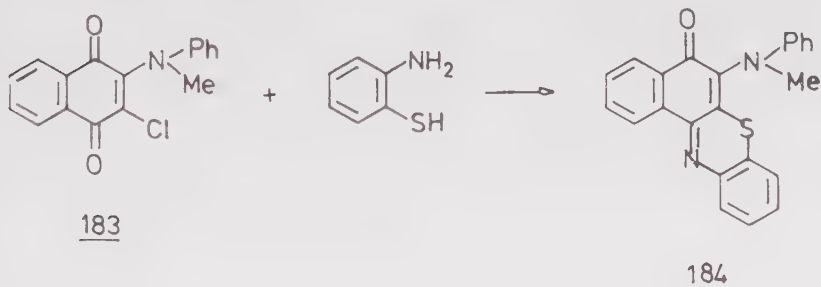
180

6.2. Herstellung von 184

Reaktionen von Dichlornaphthochinon mit Nucleophilen wie z.B. Indandion zu 181 ist bekannt.²³¹⁾ Anschließende Umsetzung von 181 mit o-Aminothiobenzol liefert 6-(1.3-Dioxoindan-2-yl)-benzo(a)phenothiazin-5-on (182).



Analog sollte auch 183 mit o-Aminothiobenzol reagieren. Wird 183 mit o-Aminothiobenzol in Pyridin erwärmt, entsteht in fast quantitativer Ausbeute 184 als braune Kristalle.



6.3. Halochromie der Chinonimine

Die Verbindungen 178-180, 182 und 184 zeigen eine ausgeprägte Halochromie, wobei die längste Bande über 100 nm bathochrom verschoben wird. Die Halochromie ist sicher einer Protonierung am Stickstoff zuzuschreiben. Die relativ leichte Protonierung dieser Chinonimine läßt auch eine leichte Alkylierung erwarten. Es gelang jedoch nicht unter verschiedenen Reaktionsbedingungen Alkylierungsprodukte zu fassen. Tabelle 30 zeigt die Elektronenspektren der Verbindungen 178-180, 182 und 184.

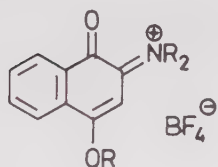
Tabelle 30 Elektronenspektren von 178-180, 182 und 184

$\lambda_{\max}$ (nm) (lg ϵ)

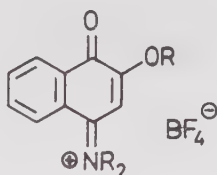
<u>178</u>	DMF:	350 (4.05)	430 (4.10)	500 (S,3.28)
	CF ₃ CO ₂ H:	355 (3.81)	490 (4.25)	623 (2.93)
<u>179</u>	DMF:	415 (4.56)	434 (4.60)	
	CF ₃ CO ₂ H:	478 (4.52)	500 (4.51)	
<u>180</u>	DMF:	320 (4.09)	360 (4.03)	515 (3.83)
	CF ₃ CO ₂ H:	340 (4.19)	425 (4.12)	680 (3.83)
<u>182</u>	DMF:	310 (4.15)	380 (S,3.87)	490 (3.78)
	CF ₃ CO ₂ H:	315 (4.12)	430 (3.93)	580 (3.75)
<u>184</u>	DMF:	300 (4.19)	369 (4.00)	381 (3.98) 466 (3.92)
	CF ₃ CO ₂ H:	307 (4.26)	372 (3.92)	435 (3.96) 533 (3.80)

C. Zusammenfassung

1. Naphthochinoniminium-Salze (37 und 38), die als cyclische akzeptorsubstituierte Vinamidiniumsalze aufzufassen sind, lassen sich durch Alkylierung von Aminonaphthochinonen herstellen (Seite 20).

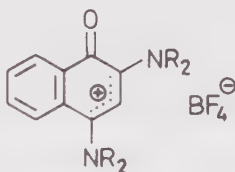


37



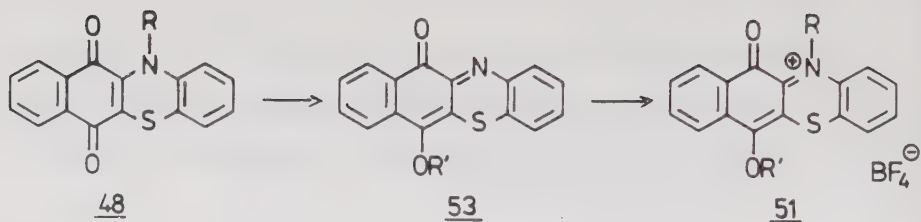
38

Durch nachfolgende Umsetzung der Alkylierungsprodukte mit Dialkylaminen werden 1-akzeptorsubstituierte Vinamidinium-tetrafluoroborate (40) erhalten (Seite 31).

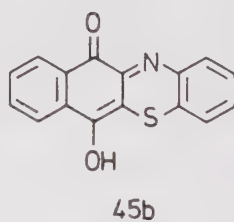
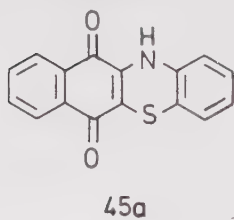


40

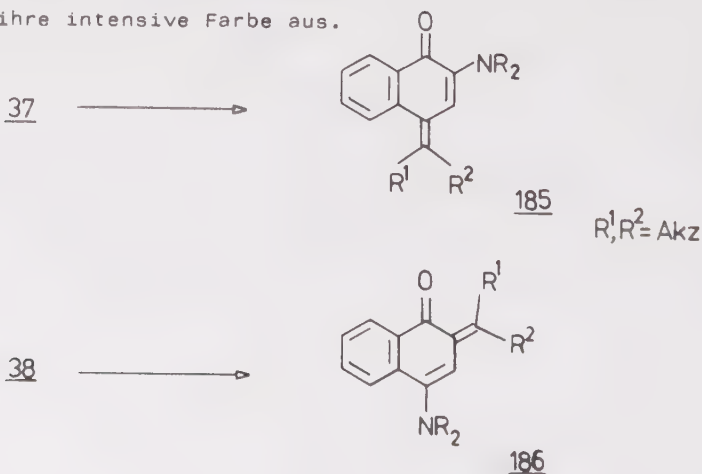
2. Aus N-Alkyl-thiazinchinonen (48) kann man durch Alkylierung und nachfolgende N-Entalkylierung mit Pyridin Alkoxybenzo-phenothiazinone (53) gewinnen. Die Alkylierung von 53 liefert Thiazinchinoniminium-Salze (51) (Seite 38).



Die Elektronenspektren von 45 und 53 lassen darauf schließen, daß 45 das gleiche Strukturelement hat wie 53. Demnach liegt 45 nicht in Form von 45a, sondern als 45b vor.

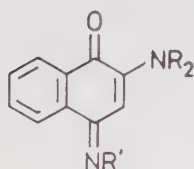


3. Die Naphthochinoniminium-Salze 37 und 38 ergeben mit vielen Carbanionen (Malonsäurederivate, 1.3-Indandion etc.) Chinonmethide (185, 186). Diese zeichnen sich durch ihre intensive Farbe aus.

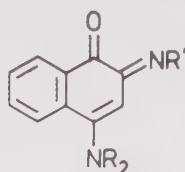


Die Chinonmethide 185b,c,d absorbieren im Elektronenspektrum längerwellig als 186b,c,d. Diese bathochrome Farbverschiebung wird durch Verdrillung des Chromophors verursacht. Bei 185a,e und 186a,e liegen die Verhältnisse umgekehrt.

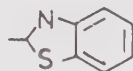
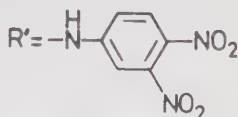
4. 37 und 38 liefern mit Stickstoff-Nucleophilen Chinonimine des Typs 187 und 188 (Seite 61).



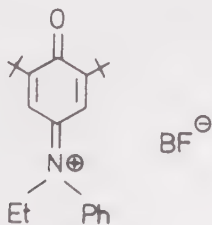
177



178

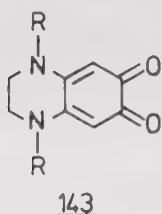


5. Natriumethanolat reagiert mit 37 zu einem Naphthochinonacetal (106) (Seite 66).
6. Monoamino-p-benzochinone reagieren im Gegensatz zu den Diamino-p-chinonen mit Alkylierungsmitteln und liefern schwarze, sehr empfindliche Salze (Seite 72). Zu einem stabilen p-Benzochinoniminium-Salz (125) gelangt man durch Alkylierung von 2,6-Di-tert-butyl-p-benzochinonimin (124) (Seite 77).



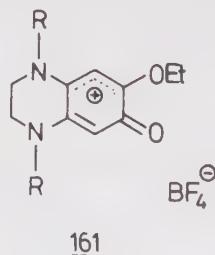
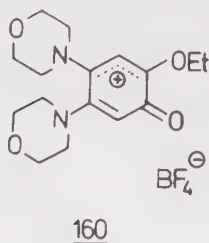
125

7. Aus 4.5-Dimethoxy-o-benzochinon erhält man mit 1.2-Di-
aminen neue Diamino-o-benzochinone (143b,c). 143a läßt
sich durch Oxidation von Brenzcatechin in Gegenwart von
Diphenylethylendiamin herstellen (Seite 95).

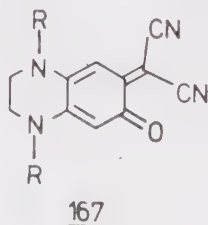


- a: R = Ph
b: R = CH₃
c: R = CH₂Ph

8. Diamino-o-benzochinone (134, 143) lassen sich am Sauer-
stoff unter Bildung von Benzochinoniminium-Salzen (160,
161) alkylieren.



Mit Malodinitril entstehen aus 161 neue o-Chinonmethide
(167) (Seite 110).



D. Experimenteller Teil

Verwendete Geräte

^1H -Kernresonanzspektrometer EM 360 und A 60 (Hersteller Varian)
(alle Kernresonanzspektren wurden gegen Tetramethylsilan
als internem Standard gemessen)

IR-Spektalphotometer 125 sowie (für Routinemessungen) 137 und
157 (Hersteller Perkin Elmer)

Selbstregistrierendes UV/Vis-Spektrometer DMR 10 (Hersteller
Zeiss)

Massenspektrometer MS 902 (Hersteller AEI)

Schmelzpunktmeßgerät SMP-20 (Hersteller Büchi)

Allgemeine experimentelle Hinweise

Alle Versuche mit sauerstoff-oder feuchtigkeitsempfindlichen
Verbindungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Stickstoff
durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Stan-
dardvorschriften²³²⁾ absolutiert.

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind
nicht korrigiert.

Säulenchromatographie: Verwendet wurde Kieselgel zur Säulen-
chromatographie 63-200 m (Hersteller Woelm Pharma).

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

1) 2-Diethylamino-1.4-naphthochinon (30)

Die Umsetzung erfolgte in Anlehnung an Arbeitsvorschriften zur Herstellung aminosubstituierter Naphthochinone aus Naphthochinon und Aminen in Gegenwart von Kupfer(II)acetat/Luftsauerstoff.⁶⁰⁻⁶³⁾

Zu einer Lösung aus 20 g (0.1 mol) Kupfer(II)acetat in 300 ml Methanol wurden 52 ml (0.5 mol) Diethylamin gegeben. Es bildete sich eine tiefblaue Lösung. Anschließend wurde die durch Erwärmen von 15.8 g (0.1 mol) 1.4-Naphthochinon in 400 ml Methanol erhaltene Lösung langsam unter Rühren zugetropft und die tiefrote Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das nach dem Abdampfen des Methanols entstandene dunkle Öl wurde in verd. Schwefelsäure (8 ml konz. Schwefelsäure in 250 ml Wasser) aufgenommen. Der entstandene Niederschlag wurde abgenutscht und aus Isooctan umkristallisiert. Um ein sauberes Produkt zu erhalten, war mehrmalige Umkristallisation erforderlich; Ausb. 10.8 g (47.2 %), rote Kristalle, Schmp. 117-119°C.

$C_{14}H_{15}NO_2$	Ber.	C	73.34	H	6.59	N	6.11
(229.3)	Gef.	C	72.91	H	6.54	N	5.75

2) 4-Diethylamino-1.2-naphthochinon (31)

31 konnte nach der Literaturvorschrift ^{62a)} nur ein einziges Mal mit 90 % Ausbeute hergestellt werden. Die Ausbeuten der nächsten Umsetzungen lagen immer unter 10 %. Daher mußte ein

anderer Weg zur Herstellung von 4-Amino-1.2-naphthochinonen gewählt werden. Mit 50 % Ausbeute läßt sich 31 (R=Et) nach der Literaturvorschrift²⁷⁾ aus 1.2-Naphthochinon-4-sulfonat und Diethylamin herstellen.

5.5 g (20 mmol) Kalium-1.2-Naphthochinon-4-sulfonat wurden in 250 ml Wasser gelöst und 1.5 g (20.5 mmol = 2.12 ml) Diethylamin zugegeben. Nach 5 min wurde festes Natriumcarbonat eingetragen, bis das Reaktionsprodukt vollständig ausgefällt war. Das Rohprodukt wurde erschöpfend mit Dichlormethan ausgeschüttelt, der Extrakt über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand aus Chloroform/Hexan umkristallisiert; Ausb. 2.27 g (50 %), rote Quader, Schmp. 129-130°C (Lit.²⁷⁾ 132-135°C).

3) N,N-Diethyl-4-methoxy-1.2-naphthochinon-2-iminium-tetrafluoroborat (37a)

Zu 1.14 g (5 mmol) 30 (R=Et) in 25 ml Methylenchlorid wurden bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß 0.81 g (5.2 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat gegeben. Nach 1 stdg. Rühren wurde die Lösung im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingedunstet; dabei begannen sich bereits Kristalle abzuscheiden. Die nach Zugabe von wenig Ether insgesamt ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und aus viel Methylenchlorid/Ether umkristallisiert; Ausb. 1.51 g (92 %), orangerote Kristalle, Schmp. 148-150°C.

$C_{15}H_{18}BF_4NO_2$	Ber.	C	54.41	H	5.47	N	4.23
(331.1)	Gef.	C	54.33	H	5.42	N	4.08

4) N,N-Diethyl-4-ethoxy-1.2-naphthochinon-2-iminium-tetrafluoroborat (37b)

Wie unter 3) beschrieben aus 1.14 g (5 mmol) 30 (R=Et) und 0.98 g (5.2 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat in 25 ml Methylenchlorid. 37b ist im Gegensatz zu 37a leichter löslich; zum Umkristallisieren genügt wenig Methylenchlorid/Ether; Ausb. 1.53 g (89 %), orange Nadeln, Schmp. 128-129°C.

$C_{16}H_{20}BF_4NO_2$	Ber.	C	55.68	H	5.84	N	4.05
(345.1)	Gef.	C	55.72	H	5.89	N	3.93

5) N,N-Tetramethylen-4-methoxy-1.2-naphthochinon-2-iminium-tetrafluoroborat (37c)

Die Lösung von 0.69 g (3 mmol) 30 (NR₂= Pyrrolidino) in 15 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde mit 0.48 g (3.1 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt. Nach 1 h wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und aus Acetonitril/Ether umkristallisiert; Ausb. 0.85 g (87 %), orangerote Kristalle, Schmp. 149-150°C.

$C_{15}H_{16}BF_4NO_2$	Ber.	C	54.74	H	4.89	N	4.25
(329.1)	Gef.	C	54.91	H	5.13	N	4.20

6) N,N-Tetramethylen-4-ethoxy-1.2-naphthochinon-2-iminium-tetrafluoroborat (37d)

Die Lösung von 0.68 g (3 mmol) 30 ($\text{NR}_2 = \text{Pyrrolidino}$) in 20 ml Methylenchlorid wurde mit 0.6 g (3.2 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt. Nach 1/2 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert; Ausb. 0.90 g (88 %), orangerote Nadeln, Schmp. 150-151°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{NO}_2$	Ber.	C	56.01	H	5.28	N	4.08
(343.1)	Gef.	C	56.20	H	5.27	N	4.22

7) N,N-Pentamethylen-4-ethoxy-1.2-naphthochinon-2-iminium-tetrafluoroborat (37e)

Die Lösung von 1.2 g (5 mmol) 30 ($\text{NR}_2 = \text{Piperidino}$) in 30 ml Methylenchlorid wurde mit 0.98 g (5.2 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt. Nach 1 h wurde Ether zugegeben und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert; Ausb. 1.6 g (90 %), orangerote Nadeln, Schmp. 141-143°C (ab 120°C Dunkelfärbung).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{NO}_2$	Ber.	C	57.17	H	5.63	N	3.92
(357.1)	Gef.	C	57.00	H	5.50	N	4.00

8) N,N-Diethyl-4-methoxy-1.2-naphthochinon-2-iminium-fluor-sulfonat (37f)

Zu 1.14 g (5 mmol) 30 (R=Et) in 25 ml Methylenchlorid wurden bei Raumtemperatur 0.55 g (5 mmol) Trifluorsulfonsäure-Methylester gegeben. Nach 1stdg. Stehenlassen wurde wenig Ether zugegeben. Der ausgefallene Niederschlag wurde aus viel Methylenchlorid/Ether umkristallisiert; Ausb. 1.45 g (85 %), orange Kristalle, Schmp. 145-147°C (140°C Zers.).

$C_{15}H_{18}BF_4NO_5$	Ber.	C 52.48	H 5.27	N 4.07
(343.3)	Gef.	C 49.00	H 5.00	N 3.73

9) N,N-Diethyl-2-methoxy-1.4-naphthochinon-4-iminium-tetrafluoroborat (38a)

Die Lösung von 1.14 g (5 mmol) 31 (R=Et) in 25 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde mit 0.8 g (5.1 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt. Nach 1 h schieden sich Kristalle ab. Die Fällung wurde durch Zugabe von Ether vervollständigt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus viel Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert; Ausb. 1.48 g (90 %), zitronengelbe Kristalle, Schmp. 200-201°C (ab 190°C Dunkelfärbung).

$C_{15}H_{18}BF_4NO_2$	Ber.	C 54.41	H 5.47	N 4.23
(331.1)	Gef.	C 54.34	H 5.56	N 4.10

10) N,N-Diethyl-2-ethoxy-1.4-naphthochinon-4-iminium-tetrafluoroborat (38b)

Wie unter 9) beschrieben aus 1.14 g (5 mmol) 31 (R=Et) und

0.98 g (5.2 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat in 25 ml Methylenchlorid; Ausb. 1.04 g (91 %), gelbe Nadeln (Methylenchlorid/Ether), Schmp. 191-192°C (Dunkelfärbung ab 180°C).

$C_{16}H_{20}BF_4NO_2$	Ber.	C	55.68	H	5.84	N	4.05
(345.1)	Gef.	C	55.37	H	5.86	N	4.05

11) N,N-3-Oxapentamethylen-2-ethoxy-1.4-naphthochinon-4-
iminium-tetrafluoroborat (38c)

Die Lösung von 0.72 g (3 mmol) 31 (NR_2 = Morpholino) in 15 ml Methylenchlorid wurde mit 0.56 g (3 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt. Nach 1 h wurde Ether zugegeben, der gebildete Niederschlag abgesaugt und aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert; Ausb. 0.96 g (90 %), gelbe Nadeln, Schmp. 147-149°C.

$C_{16}H_{18}BF_4NO_3$	Ber.	C	53.51	H	5.04	N	3.90
(359.1)	Gef.	C	52.80	H	4.87	N	3.94

12) N,N-Diethyl-2-diethylamino-1.4-naphthochinon-4-iminium-
tetrafluoroborat (40)

Die Lösung von 1.72 g (5 mmol) 37b in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde mit 0.38 g (5.2 mmol) Diethylamin versetzt, wobei sich die Lösung etwas erwärmte. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und Ether zugegeben. Der gebildete Niederschlag wurde abge-

saugt und aus Methylenchlorid/THF umkristallisiert; Ausb. 1.41 g (76 %), rote Nadeln, Schmp. 128-129°C (Zers.).

$C_{18}H_{25}BF_4N_2O$	Ber.	C	58.00	H	6.76	N	7.52
(372.2)	Gef.	C	57.61	H	6.72	N	7.69

13) N,N-Dimethyl-2-diethylamino-1.4-naphthochinon-4-iminium-tetrafluoroborat (41)

Wie unter 12) beschrieben aus 1.72 g (5 mmol) 37b und 0.23 g (5.3 mmol) Dimethylamin in 20 ml Methylenchlorid; Ausb. 1.22 g (71 %), rote Kristalle, Schmp. 129-130°C.

$C_{16}H_{21}BF_4NO_2$	Ber.	C	55.84	H	6.14	N	8.13
(344.1)	Gef.	C	55.33	H	6.13	N	7.90

14) 1-Methyl-6-hydroxy-11-oxo-phenothiazinium-tetrafluoroborat (50a)

1.64 g (10.5 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in 50 ml Methylenchlorid wurden mit 2.79 g (10 mmol) 45 versetzt. 45 ist in Methylenchlorid schwerlöslich. Nach zwei Tagen begann aus der blauschwarzen Suspension ein roter Feststoff zu entstehen. Nach einer Woche war von der blauen Ausgangsverbindung 45 nichts mehr zu sehen. Der gebildete braunrote Niederschlag wurde abfiltriert und aus wenig Acetonitril umkristallisiert; Ausb. 2.66 g (70 %), orangerotes Kristallpulver, Schmp. > 200°C (Zers.).

$C_{17}H_{12}BF_4NO_2S$	Ber.	C	53.57	H	3.17	N	3.67
(381.1)	Gef.	C	53.38	H	3.84	N	3.45

15) 1-Ethyl-6-hydroxy-11-oxo-phenothiazinium-tetrafluoroborat (50b)

Wie unter 14) beschrieben aus 1.99 g (10.5 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat und 2.79 g (10.0 mmol) 45 in 50 ml Methylenchlorid; Ausb. 3.12 g (79 %), orangerotes Kristallpulver, Schmp. > 220°C (Zers.).

$C_{18}H_{14}BF_4NO_2S$	Ber.	C	54.71	H	3.56	N	3.54
(395.2)	Gef.	C	54.44	H	3.70	N	3.46

16) N-Methyl-benzo(e)phenothiazin-6.11-chinon (48a)

Die Suspension von 2.05 g (7 mmol) 50a in 30 ml Methylenchlorid wurde mit wässriger Kaliumcarbonat-Lösung (1.38 g (10 mmol) K_2CO_3 in 20 ml Wasser) geschüttelt. Dabei trat Auflösung ein und die organische Phase färbte sich violettrot. Die Methylenchloridphase wurde abgetrennt, zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, dann mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 1.84 g (90 %), schwarzrotes Kristallpulver, Schmp. > 210°C (Zers.), (Lit.⁸⁵⁾ 197°C).

$C_{17}H_{11}NO_2S$	Ber.	C	69.90	H	3.77	N	4.77
(293.3)	Gef.	C	66.44	H	3.64	N	4.55

17) N-Ethyl-benzo(e)phenothiazin-6.11-chinon (48b)

Wie unter 16) beschrieben aus 3.16 g (8 mmol) 50b und wässriger Kaliumcarbonat-Lösung (1.38 g (10 mmol) K_2CO_3 in 20 ml Wasser) in 30 ml Methylenchlorid; Ausb. 3.01 (95 %), rotvioletttes Kristallpulver, Schmp. 196-197°C (Zers.).

$C_{18}H_{13}NO_2S$	Ber.	C 70.34	H 4.25	N 4.55
(307.4)	Gef.	C 69.62	H 4.20	N 4.53

18) Methylierung von 48b mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (51a/52a)

Die Lösung von 1.5 g (5 mmol) 48b in 20 ml Methylenchlorid wurde mit 0.80 g (5.1 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt. Beim Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur schied sich ein rotbrauner Kristallpulver ab. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert; Ausb. 1.46 g (72 %), oranges Kristallpulver, kein scharfer Schmelzpunkt (Zers. ab 200°C).

19) Ethylierung von 48b mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat (51b/52b)

Wie unter 18) beschrieben aus 1.5 g (5 mmol) 48b und 0.98 g (5.2 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat in 20 ml Methylenchlorid; Ausb. 1.70 g (81 %), oranges Kristallpulver, kein scharfer Schmelzpunkt (Zers. ab 200°C).

$C_{20}H_{18}BF_4NO_2S$	Ber.	C	56.76	H	4.28	N	3.30
(423.2)	Gef.	C	56.49	H	4.19	N	3.66

20) 6-Methoxy-benzo(e)phenothiazin-11-on (53a)

1.22 g (3 mmol) nach 18) gewonnenes Pulver aus 51a und 52a wurde in 5 ml Pyridin aufgenommen und 1-2 min erwärmt. Schlagartig ging die orangerote Farbe in Blau über. Anschließend wurde die blaue Lösung in Wasser gegossen und der ausgefallene schwarze Niederschlag abfiltriert. Das Produkt wurde an Kieselgel (CH_2Cl_2) chromatographiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert; Ausb. 0.55 g (63 %), schwarzblaue Kristalle, Schmp. 197-198°C.

$C_{17}H_{11}NO_2S$	Ber.	C	69.60	H	3.77	N	4.77
(293.3)	Gef.	C	68.59	H	3.64	N	4.58

21) 6-Ethoxy-benzo(e)phenothiazin-11-on (53b)

Wie unter 20) beschrieben aus 0.52 g (1.22 mmol) 51b/52b in 3 ml Pyridin; Ausb. 0.27 g (79 %), schwarzblaue Nadeln, Schmp. 128-130°C.

$C_{18}H_{13}NO_2S$	Ber.	C	70.34	H	4.25	N	4.55
(307.4)	Gef.	C	69.58	H	4.20	N	4.49

22) 1-Ethyl-6-methoxy-11-oxo-phenothiazinium-tetrafluoroborat (51a)

Die Lösung von 0.3 g (1 mmol) 53b in 10 ml Methylenchlorid wurde mit 0.16 g (1.05 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt. Nach einigen Std. begann sich ein orangerotes Pulver auszuschcheiden. Nach vier Tagen wurde der Niederschlag abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert; Ausb. 0.22g (56 %), orange Quader, Schmp. 238-240°C (Zers. ab 230°C).

$C_{19}H_{16}BF_4NO_2S$	Ber.	C	55.77	H	3.93	N	3.42
(409.2)	Gef.	C	55.37	H	4.02	N	3.12

23) 1-Ethyl-6-ethoxy-11-oxo-phenothiazinium-tetrafluoroborat (51b)

Wie unter 22) beschrieben aus 0.3 g (1 mmol) 53b und 0.2 g (1.05 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat in 10 ml Methylenchlorid; Ausb. 0.26 g (63 %), orange Kristalle, Schmp. 211-212°C (Dunkelfärbung ab 205°C).

$C_{20}H_{18}BF_4NO_2S$	Ber.	C	56.76	H	4.28	N	3.30
(423.2)	Gef.	C	56.49	H	4.15	N	3.36

24) 4-Dicyanmethylen-2-Diethylamino-1.4-dihydro-1-naphthalinon (69a)

Zu 1.72 g (5 mmol) 37b in 3 ml wasserfreiem Pyridin wurden 0.36 g (5.5 mmol) Malodinitril gegeben. Die Lösung erwärmte

sich etwas und wurde dunkelviolett. Nach 5 min wurde Pyridin abdestilliert, der Rückstand mit viel Wasser gewaschen, getrocknet und an Kieselgel (Methylenchlorid) chromatographiert: 1.Fraktion (braunblau): Sehr wenig, verworfen. 2.Fraktion (violett): Nach Eindampfen im Vakuum blieben 1.03 g (75 %) 69a zurück. 3.Fraktion (rot): Nach Eindampfen blieben 0.23 g (20 %) 30 (Ausgangschinon) zurück. Der Rückstand der 2.Fraktion wurde aus Methylenchlorid/Pentan umkristallisiert; Ausb. 0.89 g (65 %), tiefviolette, glänzende Nadeln, Schmp. 153-154°C.

$C_{17}H_{15}N_3O$	Ber.	C	73.62	H	5.45	N	15.15
(277.3)	Gef.	C	73.32	H	5.21	N	15.16

25) 4-Cyanethoxycarbonyliden-2-diethylamino-1.2-dihydro-1-naphthalinon (69b)

Wie unter 24) beschrieben aus 1.72 g (5 mmol) 37b und 0.40 g (5.5 mmol) Cyanessigsäureethylester in 3 ml Pyridin; Ausb. 0.55 g (34 %), schwarzviolette Kristalle, Schmp. 90-91°C.

$C_{19}H_{20}N_2O_3$	Ber.	C	70.35	H	6.20	N	8.63
(324.4)	Gef.	C	70.55	H	6.02	N	8.26

26) 2-Dicyanmethylen-2-diethylamino-1.4-dihydro-1-naphthalinon (70a)

Die Lösung von 1.03 g (3 mmol) 38b in 2 ml Pyridin wurde mit 0.23 g (3.5 mmol) Malodinitril versetzt. Die Lösung wurde

unter leichter Erwärmung sofort dunkelblau. Nach 10 min wurde Pyridin abdestilliert, der Rückstand mit Methylenchlorid/Wasser geschüttelt, die organische Phase abgetrennt und getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein schwarzes Pulver erhalten, das durch Umkristallisation nicht gereinigt werden konnte. Der Feststoff wurde aus Methylenchlorid an Kieselgel chromatographiert und dann aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert; Ausb. 0.63 g (75 %), braun metallisch glänzende Nadeln, Schmp. 172-173°C.

$C_{17}H_{15}N_3O$	Ber.	C	73.62	H	5.45	N	15.15
(277.3)	Gef.	C	73.30	H	5.52	N	15.14

27) 2-Cyanethoxycarbonyliden-4-diethylamino-1,2-dihydro-1-naphthalinon (70b)

Wie unter 26) beschrieben aus 1.03 g (3 mmol) 38b und 0.25 g (3.5 mmol) Cyanessigsäureethylester in 2 ml Pyridin; Ausb. 0.38 g (40 %), schwarzviolett schimmernde Kristalle, Schmp. 118-119°C.

$C_{19}H_{20}N_2O_3$	Ber.	C	70.35	H	6.20	N	8.63
324.4)	Gef.	C	70.53	H	6.15	N	8.43

28) 2-Dicyanmethylen-4-morpholino-1,2-dihydro-1-naphthalinon (70c)

Wie unter 26) beschrieben aus 1.79 g (5 mmol) 38c und 0.36 g

(5.5 mmol) Malodinitril in 5 ml Pyridin; Ausb. 0.84 g (58 %), schwarze Kristalle, Schmp. 222-224°C.

$C_{17}H_{13}N_3O_2$	Ber.	C 70.09	H 4.49	N 14.42
(291.3)	Gef.	C 69.54	H 4.57	N 14.20

29) 4-(1.3-Dioxo-2-indanyliden)-2-diethylamino-1.4-dihydro-1-naphthalinon (79)

Zu 1.72 g (5 mmol) 37b in 4 ml Pyridin wurden 0.73 g (5 mmol) Indandion gegeben. Die Lösung wurde unter leichter Erwärmung tiefgrün. Nach 5 min wurde Pyridin abdestilliert, der ölige Rückstand mit viel Wasser gewaschen und aus Methylenchlorid chromatographiert. Nach Eindampfen des Lösungsmittels wurde ein schwarzes Pulver erhalten, der aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert wurde; Ausb. 1.33 g (75 %), schwarzgrüne Nadeln, Schmp. 164-165°C.

$C_{23}H_{19}NO_3$	Ber.	C 77.29	H 5.35	N 3.91
(357.4)	Gef.	C 76.92	H 5.38	N 3.89

30) 2-(1.3-Dioxo-2-indanyliden)-4-diethylamino-1.4-dihydro-1-naphthalinon (80)

Aus 1.72 g (5 mmol) 38b und 0.73 g (5 mmol) Indandion in 4 ml Pyridin wie unter 29) beschrieben, konnte ein schwarzes Pulver erhalten werden, der sich weder umkristallisieren noch chromatographieren ließ. Die blaue Lösung von 80 zersetzte sich innerhalb weniger Minuten unter Braunfärbung; Rohausb. 1.42 g

(80 %), schwarzblaue Kristallpulver, Schmp. 217-220°C.

$C_{23}H_{19}NO_3$	Ber.	C	77.29	H	5.35	N	3.91
(357.4)	Gef.	C	76.00	H	5.36	N	3.76

31) 4-Tetrachlorcyclopentadienyliden-2-diethylamino-1.4-dihydro-1-naphthalinon (87)

Zu 0.69 g (2 mmol) 37b in 3 ml Pyridin wurden 1.2.3.4-Tetrachlorcyclopentadien gegeben. Dabei erwärmte sich die Lösung etwas und wurde dunkelgrün. Nach 5 min wurde das Reaktionsgemisch wie unter 24) beschrieben aufgearbeitet; Ausb. 0.34 g (42 %), schwarze Kristalle, Schmp. 300°C.

$C_{19}H_{15}Cl_4NO$	Ber.	C	54.97	H	3.63	N	3.37
(415.1)	Gef.	C	55.05	H	3.95	N	3.28

32) 2-Tetrachlorcyclopentadienyliden-4-diethylamino-1.2-dihydro-1-naphthalinon (88)

Zu 1.03 g (3 mmol) 38b in 5 ml wasserfreiem Pyridin wurden 0.6 g (3 mmol) 1.2.3.4-Tetrachlorcyclopentadien gegeben. Dabei erwärmte sich die Lösung etwas und wurde dunkelblau. Nach 5 min wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Auch hier zersetzt sich die Lösung von 88 innerhalb weniger Minuten ; Ausb. 1 g (80 %), schwarze Kristalle (nicht umkristallisierbar), Schmp. 210°C.

$C_{19}H_{15}Cl_4NO$	Ber.	C	54.97	H	3.63	N	3.37
(415.1)	Gef.	C	54.91	H	3.67	N	3.34

33) 4-(3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4-yliden)-2-diethyl-
amino-1.4-dihydro-1-naphthalinon (90)

Die Lösung von 1.03 g (3 mmol) 37b in 3 ml Pyridin wurde mit 0.52 g (3 mmol) 89 versetzt. Die Lösung wurde dunkelgrün. Nach 5 min wurde Pyridin abdestilliert, der Rückstand mit Methylenchlorid/Wasser geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, getrocknet, eingeengt und aus Methylenchlorid chromatographiert. Nach Eindampfen des Lösungsmittels erhaltenes schwarzes Pulver aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert; Ausb. 0.63 g (55 %), schwarze Kristalle, Schmp. 136-137°C.

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$	Ber.	C	74.78	H	6.00	N	10.96
(385.4)	Gef.	C	74.44	H	5.97	N	10.52

34) 2-(3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4-yliden)-4-morpholino-
1.2-dihydro-1-naphthalinon (91)

Aus 1.03 g (3 mmol) 38c und 0.52 g (3 mmol) 89 in 3 ml Pyridin wie unter 33) beschrieben. Die Verbindung zersetzt sich in Lösung innerhalb weniger Minuten, daher war keine Reinigung möglich (s.auch 80 und 88); Ausb. 0.53 g (45 %), schwarze Kristalle, Schmp. 172-175°C.

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$	Ber.	C	72.16	H	5.29	N	10.51
(399.4)	Gef.	C	71.50	H	4.87	N	9.14

35) 4-(3-Methyl-benzthiazolyliummethylen)-2-diethylamino-
1.4-naphthochinonmethid-perchlorat (93)

Die Lösung von 1.03 g (3 mmol) 37b in 3 ml Pyridin wurde mit 0.87 g (3 mmol) 2.3-Dimethyl-benzthiazolium-iodid versetzt. Die Lösung wurde dunkelgrün. Nach 1/2 h wurde wässrige Natriumperchlorat-Lösung zugegeben, kräftig gerührt und nach 10 min der ausgefallene Niederschlag abgesaugt; Aus Ethanol/Acetonitril umkristallisiert; Ausb. 0.97 g (70 %), schwarze, glänzende Nadelchen, Schmp. 223-224°C.

$C_{22}H_{23}ClN_2O_5S$	Ber.	C	58.28	H	4.67	N	5.91
(462.9)	Gef.	C	58.12	H	4.87	N	5.85

36) 2-(3-Methyl-benzthiazolyliummethylen)-4-diethylamino-
1.4-naphthochinonmethid-perchlorat (94)

Wie unter 35) beschrieben aus 1.03 g (3 mmol) 38b und 0.87 g (3 mmol) 2.3-Dimethyl-benzthiazolium-iodid in 3 ml Pyridin; Ausb. 1.0 g (72 %), violett-schwarz glänzende Kristalle, Schmp. 195-196°C.

$C_{22}H_{23}ClN_2O_5S$	Ber.	C	58.28	H	4.67	N	5.91
(462.9)	Gef.	C	58.39	H	5.19	N	5.68

37) 4-Diethylamino-1.2-naphthochinon-N(2.4-dinitrophenyl)-
2-hydrazon (96)

Zu 0.69 g (2 mmol) 37b in 3 ml Pyridin wurden 0.39 g (2 mmol) 2.4-Dinitrophenylhydrazin gegeben. Die Lösung wurde kirschrot.

Nach 15 min wurde das Reaktionsgemisch wie unter 24) beschrieben aufgearbeitet; Ausb. 0.42 g (52 %), dunkelrote Nadelchen (Methylenchlorid/Hexan), Schmp. 118-120°C.

$C_{20}H_{19}N_5O_5$	Ber.	C	58.67	H	4.67	N	17.10
(409.4)	Gef.	C	58.24	H	4.61	N	16.89

38) 2-Diethylamino-1.4-naphthochinon-N(2.4-dinitrophenyl)-4-hydrazon (97)

Wie unter 24) beschrieben aus 1.03 g (3 mmol) 38b und 0.59 g (3 mmol) 2.4-Dinitrophenylhydrazin in 4 ml Pyridin; Ausb. 0.51 g (41 %), schwarzrote Kristalle (CH_2Cl_2 /Hexan), Schmp. 213-214°C.

$C_{20}H_{19}N_5O_5$	Ber.	C	58.67	H	4.67	N	17.10
(409.4)	Gef.	C	58.25	H	4.67	N	16.89

39) N-Phenyl-2-anilino-1.4-naphthochinon-4-imin (98)

a) 0.69 g (2 mmol) 37b und 0.55 g (6 mmol) Anilin wurden in ca. 20 ml Ethanol 14 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Ethanols im Vakuum wurde der Rückstand kräftig mit Wasser gerührt, das Unlösliche abgesaugt, in Methylenchlorid gelöst und auf eine Kieselgelsäule gegeben. Durch Elution mit CH_2Cl_2 /Toluol (1:1) und Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Hexan wurden rote Kristalle erhalten; Ausb. 0.42 g (65 %), rote verfilzte Nadelchen, Schmp. 176-178°C.

$C_{22}H_{16}N_2O$	Ber.	C	81.46	H	4.96	N	8.63
(324.4)	Gef.	C	80.74	H	4.99	N	8.74

b) 1.03 g (3 mmol) 38b und 0.27 g (3 mmol) Anilin wurden in ca. 3 ml Pyridin 1/2 h gerührt. Anschließend wurde Pyridin im Vakuum abdestilliert und der Rückstand wie unter 39a) beschrieben aufgearbeitet; Ausb. 0.43 g (45 %), rote Kriställchen, Schmp. 178-179°C (Lit.¹⁵⁰) 182°C).

40) N-Benzthiazolyl-2-diethylamino-1.4-naphthochinon-4-imin
(102)

Zur Lösung von 1.03 g (3 mmol) 38b in ca. 30 ml Methylenchlorid wurden 0.45 g (3 mmol) 2-Amino-benzthiazol gegeben und 0.30 g (3 mmol) Triethylamin, gelöst in ca. 10 ml Methylenchlorid, zugetropft. Nach Rühren über Nacht wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und auf einer Kieselgelsäule chromatographiert (Methylenchlorid). Nach der Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan wurden rote Kristalle erhalten; Ausb. 0.4 g (37 %), rote Nadeln, Schmp. 135-136°C.

C ₂₁ H ₁₉ N ₃ OS	Ber.	C 69.78	H 5.29	N 11.62
(361.4)	Gef.	C 69.67	H 5.33	N 11.35

37b reagiert mit 2-Amino-benzthiazol analog 38b, es konnte aber kein sauberes Produkt isoliert werden.

41) 2-Diethylamino-1.4-naphthochinon-4,4-diethylacetal (106)

0.1 g (4.3 mmol) Natriumhydrid in 40 ml wasserfreiem Ether

wurden mit 0.2 g (4.3 mmol) wasserfreiem Ethanol versetzt und 1 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 1.38 g (4 mmol) 37b zugegeben. Die Suspension wurde 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Die dann entstandene gelbe Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das zurückgebliebene braune Öl wurde im Kugelrohr-Ofen destilliert. Nach der Destillation erhaltenes gelbes Öl wurde innerhalb kurzer Zeit braun; Ausb. 0.48 g (40 %), gelbes Öl, Sdp. 180°C/0.01 mbar.

$C_{18}H_{25}NO_3$ (303.4)	Ber.	C	71.26	H	8.31	N	4.62
	Gef.	C	73.22	H	7.65	N	5.91

42) Umsetzung von 37b mit Kaliumhydrogensulfid

0.86 g (2.5 mmol) 37b wurden in 40 ml wasserfreiem Ethanol mit 0.18 g (2.5 mmol) Kaliumhydrogensulfid für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, abgefrittet und eingeengt. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt ausschließlich das Produkt 30 an.

43) Hydrolyse von 40

a) 1.72 g (5 mmol) 40 in 20 ml Methylenchlorid wurde mit 10 ml gesättigter Natriumhydroxid-Lösung versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die wässrige Phase abgetrennt mit 2N-Salzsäure versetzt; es fällt 114

als gelber Feststoff aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und gewaschen; Ausb. 0.74 g (86 %), gelbe Kristalle, Schmp. 194-195°C (Lit.¹⁶⁷) 190°C unter Zersetzung).

$C_{10}H_6O_3$	Ber.	C 68.98	H 3.50
(174.1)	Gef.	C 69.15	H 3.61

b) Die Lösung von 0.37 g (1 mmol) 40 in 10 ml Methylenchlorid wurde mit 10 ml 0.1 m Natriumhydroxid-Lösung versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser geschüttelt, getrocknet und dann eingengt. Nach ¹H-NMR-Spektrum sind p- und o-Isomere Verbindungen 30 und 31 nach einem Verhältnis von 1:5 entstanden.

44) Umsetzung von 40 mit Malodinitril

Die Lösung von 1.72 g (5 mmol) 40 in 5 ml Pyridin wurde mit 0.36 g (5,5 mmol) Malodinitril versetzt und 5 min erwärmt. Schlagartig wurde die rote Lösung dunkelviolett. Anschließend wurde 2N-Salzsäure zugegeben, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen, getrocknet und an Kieselgel (CH₂Cl₂) chromatographiert: 1.Fraktion (violett): Wenig, nach Eindampfen im Vakuum blieben 0.27 g (20 %) 69a. 2.Fraktion (blau): Hauptfraktion, nach Eindampfen blieben 0.83 g (60 %) 70a zurück. 3.Fraktion (rot): Nach Eindampfen blieben 0.22 g (20 %) 30 (Ausgangschinon) zurück.

Die p- und o-Isomere Verbindungen stehen im Verhältnis von 1:4 zueinander.

45) Umsetzung von 40 mit Indandion

Wie unter 44) beschrieben aus 1.72 g (5 mmol) 40 und 0.73 g (5 mmol) Indandion in 5 ml Pyridin. Es entstand ausschließlich die p-Isomere Verbindung 79; Ausb. 1.12 g (63 %).

46) N-Phenyl-4-ethoxy-1.2-benzochinon-2-iminium-tetrafluoroborat (122)

Die Lösung von 0.76 g (4 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat in 20 ml Methylenchlorid wurde mit 0.79 g (4 mmol) Anilino-p-benzochinon versetzt. Nach 1 h begannen sich bereits Kristalle abzuscheiden. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehengelassen; am nächsten Tag wurden die ausgefallenen Kristalle abgefrittet, gut mit Methylenchlorid/Ether-Gemisch gewaschen und getrocknet; Ausb. 0.76 g (55 %), schwarze glänzende Kristalle, die nach allmählichem Erweichen ab ca. 100°C bei 130°C geschmolzen sind.

$C_{14}H_{14}BF_4NO_2$	Ber.	C	53.37	H	4.47	N	4.44
(347.0)	Gef.	C	53.73	H	4.68	N	4.59

47) N,N-Dimethyl-4-ethoxy-1.2-benzochinon-2-iminium-tetrafluoroborat (123)

Die Lösung von 0.75 g (5 mmol) 2-Dimethylamino-p-benzochinon in 20 ml Methylenchlorid wurde mit 0.95 g (5 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt. Nach 2 h wurden die abge-

schiedenen Kristalle abgetrittet, mit wenig Ether gewaschen und getrocknet; Ausb. 0.61 g (46 %), braunschwarzes Kristallpulver (nicht umkristallisierbar), die ab 100°C allmählich erweichten.

$C_{10}H_{14}BF_4NO_2$	Ber.	C	44.98	H	5.27	N	5.24
(267.0)	Gef.	C	44.25	H	5.14	N	5.38

48) N,N-Ethyl, phenyl-2.6-di-tert-butyl-1.4-benzochinon-4-iminium-tetrafluoroborat (125)

Zu 1.47 g (5 mmol) 124 wurden 0.95 g (5 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat gegeben. Nach 3 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der feste Rückstand aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert; Ausb. 1.82 g (89 %), orangefarbene Kristalle, Schmp. 185-187°C (Dunkelfärbung ab 140°C).

$C_{22}H_{30}BF_4NO$	Ber.	C	64.25	H	7.34	N	3.40
(410.0)	Gef.	C	64.36	H	7.34	N	3.34

49) Piperidinium-2.4.6-tribromphenolat (130)

2.03 g (5 mmol) Tetrabromphenol 128 wurden in 10 ml Ether vorgelegt und 0.85 g (10 mmol) Piperidin, gelöst in 5 ml Ether langsam zugetropft. Unter heftigem Schäumen und Selbsterwärmung ging 128 in Lösung; aus dieser Lösung fiel dann ein farbloser Feststoff aus. Über Nacht wurde gerührt. Nach Entfernen des Ethers wurde der feste Rückstand aus i-Propanol umkristallisiert; Ausb. 1.20 g (58 %), schwach gelbe Kristalle, Schmp.

175-177°C.

$C_{11}H_{14}BrNO$	Ber.	C	31.80	H	3.38	N	3.36
(415.9)	Gef.	C	32.22	H	3.69	N	3.13

50) 4.5-Dimethoxy-o-benzochinon (137)

Aus 2 g (85 mmol) Natrium und 100 ml wasserfreiem Methanol wurde eine Natriummethanolat-Lösung hergestellt und mit 40 g Bleidioxid versetzt; 4.4 g (40 mmol) Brenzcatechin, gelöst in 25 ml Methanol, wurde zugetroft und 10 min gerührt. Anschließend wurde der entstandene dicke Brei in 4.5N-Essigsäure abgenutscht, mit wenig Methanol gewaschen und nach Zugabe von 25 ml Wasser in Kühlschrank gestellt. Aus der roten Lösung fielen gelbe Kristalle aus, die aus Methanol umkristallisiert wurden; Ausb. 3.22 g (48 %), gelbe Nadeln, Schmp. 228-229°C (Lit.¹⁹⁷) 225-227°C).

51) 4.5-Dimorpholino-1.2-benzochinon (134f)

10.44 g (94.8 mmol) Brenzcatechin und 1.5 g (6 mmol) Kupfer(II)-nitrat wurden in 400 ml Methanol suspendiert und mit 23.5 g (270 mmol) Morpholin versetzt; langsam entstand aus der roten Lösung ein rotbrauner Festkörper. Die Mischung wurde zwei Tage stehengelassen, der Niederschlag abgenutscht und aus Methanol/Acetonitril umkristallisiert; Ausb. 18.44 g (70 %), rote Kristalle, Schmp. 245°C (unter Aufscheumen).

52) 1.2.3.4.7.8-Hexahydro-1.4-diphenyl-chinoxalin-6.7-
dion (143a)

Die Suspension von 1.10 g (10 mmol) Brenzcatechin und 0.25 g (1 mmol) Kupfer(II)nitrat in 20 ml Methanol wurde mit 5.3 g (25 mmol) Diphenylethylendiamin versetzt. Es bildete sich eine grüne Lösung, aus der dann langsam ein Feststoff ausfiel. 12 h wurde bei Raumtemperatur gerührt und das Methanol im Vakuum abdestilliert. Der braunschwarze Rückstand wurde mit CH_2Cl_2 /Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt, getrocknet, Methylenchlorid entfernt und der Rückstand aus Methanol/Acetonitril umkristallisiert; Ausb. 0.35 g (11 %), rote Nadeln, Schmp. 208-210°C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	Ber.	C	75.93	H	5.09	N	8.85
(316.3)	Gef.	C	75.86	H	6.16	N	9.28

53) 1.2.3.4.7.8-Hexahydro-1.4-dimethyl-chinoxalin-6.7-
dion (143b)

Zur Suspension von 0.84 g (5 mmol) 4.5-Dimethoxy-o-benzochinon in ca. 15 ml wasserfreiem Methanol wurden 0.48 g (5.5 mmol) Dimethylethylendiamin, gelöst in 2 ml Methanol, getropft. Es entstand unter leichter Selbserwärmung eine rote Lösung, aus der dann nach kurzer Zeit nadelförmige Kristalle ausfielen. Nach 1 h wurde wenig Ether zugegeben und die Kristalle wurden abgefrittet. Aus wenig Methanol unter Stickstoff wurde umkristallisiert; Ausb. 0.86 g (90 %), rote Nadelchen, die an der

Luft schnell braun werden, Schmp. 201-202°C (Zers).

$C_{10}H_{12}N_2O_2$	Ber.	C 62.49	H 6.28	N 14.57
(192.2)	Gef.	C 61.87	H 6.66	N 14.44

54) 1.2.3.4.7.8-Hexahydro-1.4-dibenzyl-chinoxalin-6.7-dion (143c)

Wie unter 53) beschrieben aus 1.17 g (7 mmol) 4.5-Dimethoxy-o-benzochinon und 1.68 g (7 mmol) Dibenzylethylendiamin in ca. 20 ml Methanol; Ausb. 1.99 g (83 %), rote luftempfindliche Nadeln, Schmp. 213-214°C.

Freisetzung des Dibenzylethylendiamins:

Zu einer aus 0.35 g (14 mmol) Natrium und ca. 20 ml Methanol bereiteten Natriummethanolat-Lösung wurden 2.19 g (7 mmol) Dibenzylethylendiamonium-Dihydrochlorid gegeben, 1h gerührt und die methanolische Lösung abfiltriert.

$C_{22}H_{20}N_2O_2$	Ber.	C 76.73	H 5.84	N 8.13
(344.4)	Gef.	C 76.07	H 6.02	N 8.02

55) N,N-3-Oxapentamethylen-2-ethoxy-6-morpholino-1.4-benzochinon-4-iminium-tetrafluoroborat (160)

Die Lösung von 1.39 g (5 mmol) 4.5-Dimorpholino-o-benzochinon in 30 ml Methylenchlorid wurde mit 0.95 g (5 mmol) Triethyl-oxoniumtetrafluoroborat versetzt und 2 h gerührt. Aus der roten Lösung fiel ein rotes Kristallpulver aus. Die Kristalle

wurden abgefrittet, gut mit Methylenchlorid/Ether-Gemisch gewaschen und aus viel Methylenchlorid/Ether umkristallisiert; Ausb. 1.59 g (81 %), rote Kristalle, Schmp. 164-165°C.

$C_{16}H_{23}BF_4N_2O_2$	Ber.	C	48.75	H	5.87	N	7.11
(394.1)	Gef.	C	48.40	H	5.78	N	7.11

56) 2.3.4.6-Tetrahydro-1.4-dimethyl-7-ethoxy-chinoxalinium-tetrafluoroborat (161b)

Die Lösung von 0.57 g (3 mmol) 143b in 15 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde mit 0.56 g (3 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt. Aus der roten Lösung entstand sofort ein dunkelvioletter Niederschlag, der nach 1/2 h abgefrittet wurde. Das violette Kristallpulver ist sehr luftempfindlich aber auch unter Stickstoff beim längeren Stehenlassen zersetzten sich (die Substanz konnte nicht gereinigt werden).

Ausb. 0.69 g (75 %), dunkel-violette Kristalle,

$C_{12}H_{17}BF_4N_2O_2$	Ber.	C	46.78	H	5.55	N	9.09
(308.1)	Gef.	C	45.53	H	5.72	N	8.98

57) 2-Ethoxy-5-mopholino-1.4-benzochinon (162)

1.18 g (3 mmol) 160 wurde in 40 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit 30 ml Wasser kräftig geschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Methylenchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Ethanol/Aceto-

nitril umkristallisiert; Ausb. 0.54 g (77 %), rote Kristalle, Schmp. 206-208°C (Dunkelfärbung ab 190°C).

$C_{12}H_{15}NO_3$	Ber.	C 60.75	H 6.36	N 5.90
(237.2)	Gef.	C 60.62	H 6.78	N 5.96

58) 1.2.3.4.7.8-Hexahydro-dimethyl-chinoxalin-6-dicyanmethylen-7-on (167)

Zur Suspension von 0.96 g (3.12 mmol) 161b in 10 ml Methylenchlorid wurden 0.2 g (3.12 mmol) Malodinitril und 1 ml wasserfreies Pyridin gegeben. Sofort entstand aus der violetten Suspension ein grüner Brei. Nach 10 min wurde Methylenchlorid und Pyridin abdestilliert und der schwarze Rückstand aus Ethanol/Acetonitril umkristallisiert. Längeres Stehenlassen der unreinigten Verbindung führt zur Zersetzung; Ausb. 0.37 g (53 %), schwarze Nadeln (in Lösung grün), Schmp. 115-117°C (Zers. ab 110°C).

$C_{12}H_{12}N_4O$	Ber.	C 63.15	H 5.29	N 25.54
(228.2)	Gef.	C 63.53	H 5.19	N 22.61

59) 1.2.3.4.7.8-Hexahydro-1.4-dibenzyl-chinoxalin-6-dicyanmethylen-7-on (167b)

Die Lösung von 0.83 g (2.42 mmol) 143c in 10 ml Methylenchlorid wurde mit 0.46 g (2.42 mmol) Triäthylxoniumtetrafluoroborat versetzt, 5 min gerührt und anschließend 0.16 g (2.42 mmol) Malodinitril und 1 ml Pyridin zugegeben. Wie unter

58) beschrieben aufgearbeitet; Ausb. 0.57 g (64 %), schwarzblaue Nadeln (in Lösung grün), Schmp. 209-210°C.

$C_{24}H_{20}N_4O$	Ber.	C 75.77	H 5.29	N 14.72
(380.4)	Gef.	C 76.53	H 5.22	N 14.45

60) Alkylierung von 19

Zur Suspension von 1.55 g (5 mmol) Dimethylfluorindin 19 in ca. 20 ml Methylenchlorid wurden 2 g (10 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat gegeben und 3 h gerührt. Die rote Suspension wurde dunkelblau. Anschließend wurde der entstandene schwarzblaue Feststoff abgefrittet und mit Methylenchlorid gewaschen. Aus Ethanol/Acetonitril wurde umkristallisiert; Ausb. 1.44 g (63 %), schwarze Kristalle, Schmp. 303-305°C.

$C_{24}H_{26}BF_4N_4$
(457.3)

61) 2.4-Diphenyl-7-ethoxy-7H-benzo(b)pyrylium-tetrafluoroborat (174)

Die Lösung von 1.49 g (5 mmol) 171 in 20 ml Methylenchlorid wurde mit 0.95 g (5 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt. Aus der roten Lösung entstanden nach 1 h zitronengelbe Kristalle; sie wurden abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert; Ausb. 1.96 g (95 %), gelbe Kristalle, Schmp. 216-217°C.

$C_{23}H_{19}BF_4O_2$	Ber.	C 66.69	H 4.61
(414.2)	Gef.	C 66.60	H 4.49

62) 6-(Methyl,phenylamino)benzo(a)phenothiazin-5-on (184)

Die Suspension von 2.94 g (10 mmol) 183 und 1.25 g (10 mmol) o-Aminothiobenzol in 30 ml Pyridin wurde 3 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde 50 ml Methanol/20 ml Wasser zugegeben und der Niederschlag abgesaugt. Nach mehrmaligem Waschen mit Methanol wurde aus Dimethylformamid umkristallisiert; Ausb. 2.57 g (70 %), braune Kristalle, Schmp. 240-242°C.

$C_{23}H_{16}N_2OS$

Ber.

C 74.97

H 4.37

N 7.60

(368.4)

Gef.

C 74.84

H 4.68

N 7.00

E. Literaturverzeichnis

- 1) M.F. Hamer, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol.18 (Ed. A.Weissberger), Interscience Publ.New York 1964
- 2) L.Berlin und O.Riester, in: Houben-Weyl 5/1d, S. 234 und dort zit. Lit.
- 3) Z. Arnold und F. Sorum, Chem. Listy 51, 1982 (1957)
- 4) D. Lloyd und H.Mc Nab, Angew.Chem. 88, 496 (1976)
- 5) L. Claisen, Ber. Dtsch.Chem.Ges. 36, 3667 (1903)
- 6) R.Gompper, D.Lach, H.Viehe und Z.Janousek, Angew. Chem. 85, 581. (1973) ; Angew. Chem., Int.Ed.Engl. 12, 566 (1973)
- 7) R.Gompper und C.S.Schneider, Synthesis 1979, 213
- 8) R.Gompper und R.Sobotta, Tetrahedron Lett. 1979, 921
- 9) R.Gompper und U.Heinemann, Angew.Chem. 92, 207,208 (1980); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 19, 216, 217 (1980)
- 10) R.Gompper, und U.Heinemann, Angew.Chem. 93, 297 (1981); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 20, 296 (1981)
- 11) R.Gompper und R.Sobotta, Angew.Chem. 90, 808 (1978) Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 17, 760 (1978)
- 12) R.Gompper und C.S.Schneider, Synthesis 1979, 215
- 13) R.Gompper und R.Sobotta, Synthesis 1979, 385
- 14) R.Gompper und U.Heinemann, Angew.Chem. 93, 298 (1981); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 20, 297 (1981)

- 15) R.Gompper und J.Schelble, Synthesis 1981, 647
- 16) A.Holy, J.Krupicka und Z.Arnold, Collect.Czech.Chem. Commun. 30, 4127 (1965)
- 17) J.Kucera und Z.Arnold, Collect.Czech.Chem.Commun. 32, 1704 (1967)
- 18) R.Gompper und R.Sobotta, Angew.Chem., 90, 810 (1978); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 17, 762 (1978)
- 19) Rechnungen von H.U.Wagner, s. R.Sobotta, Dissertation, Universität München 1979
- 20) R.Gompper und H.U.Wagner, Angew.Chem., 88, 389 (1976) Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 15, 321 (1976)
- 21) s.a. G.Heywang, Dissertation, Universität München, 1978
- 22) C.A.Martius und P.Grieß, Liebigs Ann.Chem. 134, 377 (1865)
- 23) C.Graebe und E.Ludwig, Liebigs Ann. Chem. 154, 318 (1870)
- 24) H.Miller, J.Russ.Phys.Chem.Soc. 45, 580 (1913)
- 25) R.E.Harmon, L.M.Phipps, J.A.Howell und S.K.Gupta, Tetrahedron 25, 5807 (1969)
- 26) L.F.Fieser und M.Fieser, J.Am.Chem.Soc. 56, 1570 (1934)
- 27) F.J.Bullock, J.F.Tweedie und D.D.McRitchie, J.Chem.Soc.C 1969, 1799
- 28) F.Kehrmann und H.Prager, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 39, 3437 (1906)

- 29) J.Piccard und L.M.Larsen, J.Am.Chem.Soc. 40, 1079 (1918)
- 30) J.Piccard, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 42, 4332 (1909)
- 31) H.Heintzel, Z.Chem. 1867, 342
- 32) W.Schäfer und I.Geyer, Tetrahedron 28, 5261 (1972)
- 33) H.Musso und H.G.Matthies, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 90, 1814 (1957)
- 34) A.Butenand, Angew.Chem. 69, 16 (1957)
- 35) J.C.Tai, W.S.Craig und B.P.Gaber, J.Am.Chem.Soc. 98, 7925 (1976)
- 36) P.Günanger, in: Houben-Weyl 7/3b, S.236 und dort zit. Lit.
- 37) J.Griffits, Colour and constitution of organic molecules. London: Academic Press. 1976
- 38) R.Willstätter und E.Mayer, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 37, 1494 (1904)
- 39) R.Willstätter und A.Pfannenstiel, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 37, 4605 (1904)
- 40) R.Willstätter und Ch.W.Moor, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 40, 2665 (1907). R.Willstätter und H.Kubli, ebenda 42, 4135 (1909)
- 41) S.Hünig und P.Richters, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 91, 442 (1958)
- 42) S.Hünig und W.Daum, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 88, 1238 (1955)

- 43) G.M.Badger und R.Pettit, J.Chem.Soc.,1951, 3211
- 44) O.Fischer und E.Hepp, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 29, 367 (1896)
- 45) F.Ullman und F.Manther, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 35, 4302 (1902)
- 46) S.Casella und C. , G.P. 142565, Frdl., 1902-1904, 7, 345
- 47) I.Chen, M.Lardon und L.Weinberger, J.Chem.Phys. 47, 2873 (1967)
- 48) B.Tinland, Theor.Chim.Acta. 12, 85 (1968)
- 49) R.Breslow, Pure $\&$ Appl.Chem., Vol.54, 927 (1982)
- 50) H.Wahl, M.T.LeBris und D.Berkovitsch, Bull.Soc.Chim.Fr. 1973, 1289
- 51) H.Meerwein, P.Borner, O.Fuchs, H.J.Sasse, H.Schrodt und J.Spille, Ber.Dtsch.Chem.Ges.89, 2060 (1956)
- 52) Z.Arnold und A.Holý, Collect.Czech.Chem.Comm. 28 2040 (1963)
- 53) E.Kujath, Dissertstion, Universität München, 1983
- 54) E.Bacher, persönliche Mitteilung
- 55) Z.Arnold, Collect.Czech.Chem.Comm. 26, 3051 (1961)
C.A. 56, 15329d
- 56) G.Seitz, R.Schmiedel und R.Sutismo, Synthesis 1977, 845
- 57) H.Erhardt und S,Hünig, Tetrahedron Lett. 1976, 3515
- 58) R.Sobotta, Dissertation, Universität München, 1979

- 59) H.Ulrich und R.Richter, in: Houben-Weyl 7/3a. S.413 und dort zitierte Literatur
- 60) T.Zincke, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 12, 1641 (1879)
- 61) A.Inone, N.Kuroki und Konishi, Yuki Gosei; Kagaku Kyokai-shi 17, 711 (1959); C.A. 54, 4504 (1960); Bl.Univ.Osaka Pref., Ser.A 8, 31 (1959); C.A. 55, 13853 (1961)
- 62a) W.Brackman und F.Havinga, Recueil Trav.Chim.Pays-Bas. 74 937 (1955)
- 62b) A.Crosby und R.E.Lutz, J.Am.Chem.Soc. 78, 1233 (1956)
- 63) D.W.Cameron, P.M.Scott und Lord Todd, J.Chem.Soc. 1964, 42
- 64) E.F.Elslager, L.M.Werbel und D.F.Worth, J.Med.Chem. 13, 104 (1970)
- 65) Brit.P. 806079 (1958), Farbf.Bayer; C.A.53, 12301 (1959)
- 66) F.J.Bullock, J.W.Tweedie, D.D.McRitchie und M.A.Tucker, J.Med.Chem. 13, 97 (1970)
- 67) C.Blackburn und J.Griffiths, J.Chem.Research. 1983, 168
- 68) J.Fabian und H.Hartmann, Light Absorption of Organic Colorants, S.97, Springer Verlag, Berlin u.a. 1980
- 69) T.Urbanski und K.Szyc-Lewanska: Bull.Acad.Pol.Sci. 4, 775 (1956); 5, 203 (1957)
- 70) F.J.Bullock und J.F.Tweedie, J.Med.Chem. 13, 550 (1970)

- 71) Merck und Co., Inc. Netherlands patent application 6, 612, 826 ; C.A. 67, 73443q (1967)
- 72) F.J.Bullock und J.F.Tweedie, J.Heterocycl.Chem. 7, 1125 (1970)
- 73) W.Gauss und S.Petersen, Angew.Chem. 69, 252 (1957)
- 74) G.Domogk, S.Petersen und W.Gauß, Z.Krebsforschung. 59, 617 (1954); S.Petersen, Medizin und Chemie, Band 5, Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1956, S.155
- 75) G.Domogk, Dtsch.Med.Wschr. 81, 801, 821 (1956)
- 76) K.Hartke und U.Lohmann, Chemistry Letters 1983, 693
- 77) C.Pöpperl, Dissertation, Universität München 1974
- 78) H.Meerwein, W.Florian, N.Schön und G.Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961)
- 79) Z.Janousek und H.G.Viehe in Iminium Salts in Organic Chemistry, Part 1 (Ed.H.Böhme und H.G.Viehe) (Advances in Organic Chemistry (Ed.E.C.Taylor), Bd. 9), John Wiley and Sons, New York u.a. 1976
- 80) N.J.Leonard und J.A.Adamcik, J.Am.Chem.Soc. 81, 595 (1959)
- 81) E.Kottmair, Dissertation, Universität München 1982
- 82) D.H.Williams und I.Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S.91, G.Thieme Verlag Stuttgart, 1971

- 83) H.D.Försterling, W.Huber, H.Kuhn, H.H.Martin, A.Schweig, F.F.Seeling und W.Stratmann, in:Optische Anregung organischer Systeme, S.78, Verlag Chemie, Weinheim 1966
- 84) H.Schmidt und R.Wizinger, Liebigs Ann. Chem. 623, 204 (1959)
- 85) K.Fries und F.Kerkow, Liebigs Ann.Chem. 427, 281 (1922)
- 86) K.Fries, W.Pense und O.Peeters, Ber. Dtsch.Chem.Ges. 61, 91 (1928)
- 87) H.Nishi, Y.Hatada und K.Kitahara, Bull.Soc.Chem.Jap. 56, 1482 (1983)
- 88) K.Fries und P.Ochwat, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 56, 1291 (1923)
- 89) K.Fries und E.Köhler, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 57, 496 (1924)
- 90) A.B.Turner, Quart.Reviews (Chem.Soc.London) 18, 347 (1964)
- 91) P.Berth, E.Lieske, D.Rose und D.Schrader, Henkel-Referat von 11.Internationalen IFSCC-Kongreß in Venedig 22.Sept.1980
- 92) F.Sachs und M.Craveri, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 38, 3685 (1905)
- 93) C.Liebermann, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 31, 2906 (1898)
- 94) L.Möhlau und E.Steimmig, Zeitschr. für Farben-und Textil-Chemie 3, 358 (1904)
- 95) K.Fries und H.Ehlers, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 56, 1308 (1923)
- 96) F.Sachs und L.Öholm, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 47, 955 (1914)

- 97) H.Junek, H.Fischer-Colbrie und A.Hermetter, Zeitschr. für Naturforschung, 1977, 898
- 98a) H.Junek, H.Hamböck und H.Sterk, Monatshefte für Chem. 99, 1028 (1968)
- 98b) H.Junek, H.Hamböck und B.Hornischer, Monatshefte für Chem. 98, 315 (1967)
- 98c) H.Junek, H.Sterk und B.Hornischer, Monatshefte für Chem. 99, 2121 (1968)
- 99) A.Rieker, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 103, 656 (1970)
- 100) P.Deslongchamps, P.Chênevert, R.J.Tailleur, C.Moreau und J.K.Saunders, Can.J.Chem. 53, 1601 (1975)
- 101) R.Gompper und M.Junius, Tetrahedron Lett. 1980, 2883
- 102) R.Gompper und K.P.Bichlmayer, Tetrahedron Lett. 1980, 2879
- 103) J.A.Van Allan und G.A.Reynolds, J.Heterocycl.Chem. 17, 1585 (1980)
- 104) D.Lloyd und H.McNab, Angew.Chem. 88, 496 (1976); Angew. Chem., Int.Ed.Engl. 15, 459 (1976)
- 105) Ch.Jutz, Fortschr.Chem.Forsch. 73, 125 (1978)
- 106) R.Mertz, Dissertation, Universität München 1983
- 107) R.Gompper, H.U.Wagner und E.Kutter, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 101, 4123 (1968)
- 108) H.Günther, NMR-Spektroskopie, S.80, Thieme, Stuttgart 1973

- 109) E.Jacobsen und C.L.Reimer, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 16, 2602 (1883)
- 110) R.Kuhn und F.Bär, Liebigs Ann. Chem. 516, 155 (1935)
- 111) E.Düring, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 38, 161 (1905)
- 112) A.Eibner und M.Löbering, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 39, 2447 (1906)
- 113) J.Amiel, J.Ploquin, L.Sparfel, G.LeBaut und R.Floc'h, Bull.Soc.Chim.Frans. 1974, 2154
- 114) W.Lunkenheimer, in: Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung, Herausg. K.H.Büchel, S. 77, Thieme, Stuttgart 1977
- 115) siehe 114), S. 108
- 116) H.Kuhn, Angew.Chem. 71, 93 (1959)
- 117a) E.Heilbronner und R.Gerdil, Helv.Chim.Acta. 39, 1996 (1956)
- 117b) R.I.T.Cromartie und J.N.Murrell, J. Chem.Soc (London), 1961, 2063
- 118) G.Quinkert, W.W.Wiersdorff, M.Finke, K.Opitz und F.G.von der Haar, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 101, 2302 (1968)
- 119) K.Hafner und F.Schmidt, Tetrahedron Lett. 1973, 5101
- 120) E.T.McBee, E.P.Wesseler, R.Hurnaus und T.Hodgins, J. Org.Chem. 37, 1100 (1972)
- 121) A.Roeding und L.Hörnig, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 88, 2003 (1955)

- 122) E.T.McBee, R.K.Meyers und G.F.Baranauckas, J.Am.Chem. Soc. 77, 86 (1955)
- 123) F.G.Fick und K.Hartke, Tetrahedron Lett. 1974, 3105
- 124) F.G.Fick und K.Hartke, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 109, 3929 (1976)
- 125) F.G.Fick und K.Hartke, Tetrahedron Lett. 1975, 1133
- 126) F.G.Fick und K.Hartke, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 109, 3939 (1976)
- 127) G.Seitz und H.G.Lehmann, Liebigs Ann.Chem. 1975, 331
- 128) M.Ueno, J.Murata und Y.Kitahara, Tetrahedron Lett. 1965, 2967
- 129) K.Komatsu, R.West und D.Beyer, J.Am.Chem.Soc. 99, 6290 (1977)
- 130) R.Neidlein und A.D.Kraemer, Angew.Chem. 89, 48 (1977); Angew.Chem., Int.Ed.Engl.16, 49 (1977)
- 131) R.Neidlein und M.H.Salzl, Liebigs Ann.Chem. 1977, 1938
- 132) R.Neidlein und A.D.Kraemer, J.Heterocycl.Chem. 14, 1373 (1977)
- 133) R.Neidlein und W.Kramer, J.Chem.Res. (Synopses), 1977, 77
- 134) R.Neidlein und H.Heid, Arch.Pharm. 312, 801 (1979)
- 135) R.Gompper, M.Junius und H.U.Wagner, Tetrahedron Lett. 1981, 2973
- 136) H.Zollinger, Chemie der Azofarbstoffe, S. 113, Birkhauser Verlag, Basel, Stuttgart 1958

- 137) H.Zollinger, Chemische Grundlagen der Farbenchemie,
S.52, Juris Druck, Verlag Zürich 1974
- 138) H.Kläui und O.Isler, Chemie in unserer Zeit 15, 1 (1981)
- 139) siehe 136), Seite 113
- 140) H.Beyer, Lehrbuch der organischen Chemie, 18.Aufl.,
S.649, S.Hirzel Verlag, Stuttgart 1976
- 141) L.Knorr, Liebigs Ann.Chem. 238, 137 (1887)
- 142) siehe 140), Seite 647, 648
- 143) F.M.Hamer, The cyanine dyes and related compounds, inter-
Interscience Publ.,Wiley and Sons., New York 1964
- 144) A.W.Hofmann, Proc.Roy.Soc (London) 12, 410 (1863)
- 145) W.H.Mills, J.Chem.Soc. 117, 455 (1920)
- 146) K.P.Bichlmayer, Dissertation, Universität München 1979
- 147) L.Liebermann und P.Jacobsen, Liebigs Ann. Chem. 211,
36 (1882)
- 148) T.Zincke, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 15, 481 (1882)
- 149) T.Zincke und O.Kegel, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 21, 3540
(1888)
- 150) R.Adams und L.Whitaker, J.Am.Chem.Soc. 78, 658 (1956)
- 151) D.F.Bowman, B.S.Middleton und K.U.Ingold, J.Org.Chem.
34, 3456 (1969)
- 152) R.Gompper und K.P.Bichlmayer, Angew.Chem.

- 152) R.Gompper und K.P.Bichlmayer, Angew.Chem. 91, 170
(1979); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 18, 156 (1979)
- 153) W.Kanthlehner und W.W.Mergen, Synthesis 1979, 342
- 154) C.S.Marwel und W.B.King, Org.Synth.Coll.Vol.1, 252 (1941)
- 155) M.J.Manning, D.R.Henton und J.S.Swentom, Tetrahedron
Lett. 1977, 1679
- 156) D.J.Humpreys und K.Schofield, J.Chem.Soc. (C) 1969, 1982
- 157) W.Ried und W.Radt, Liebigs Ann.Chem. 688, 170 (1965)
- 158) M.Junius, Dissertation, Universität München 1981
- 159) H.Bock, S.Mohmand, T.Hirabayashi, G.Maier und H.P.
Reisenauer, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 116, 273 (1983)
- 160) M.S.Raasch, J.Org.Chem. 44, 632 (1979)
- 161) J.M.Heilbron und J.S.Heaton, J.Chem.Soc. 123, 173 (1923)
- 162) R.Okazaki, F.Ishii und N.Inamoto, Bull.Chem.Soc.Jap.
51, 309 (1978)
- 163) A.G.Green und A.G.Perkin, J.Chem.Soc. 83, 1201 (1903)
- 164) K.Wallenfels und M.Möhle, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 76,
932 (1943)
- 165) O.Dimroth und B.Kerkovius, Liebigs Ann.Chem. 399, 36
(1913)
- 166) F.Straus, O.Bernouilly und P.Mautner, Liebigs Ann. Chem.
444, 165 (1925)

- 167) L.F.Fieser, J.Am.Chem.Soc. 50, 439, 443 (1928)
- 168) L.Gattermann, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 26, 1847 (1893)
- 169) L.Gattermann, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 27, 1927 (1894)
- 170) F.Kehrmann und St.Micewicz, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 45, 2641 (1912)
- 171) J.Piccard, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 46, 1843 (1913)
- 172) O.Neunhöfer und P.Heitmann, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 96, 1027 (1962)
- 173a) S.Dähne, Zeitschr.für Chem. 3, 191 (1963)
- 173b) D.J.Fry und B.A.Lea, EP. 871938 vom 5.7.1961
- 173c) E.N.Mason und Sons, J.W.Glassett und F.S.Sutton, EP. 714290 vom 25.8.54
- 174) S.Kulpe und S.Dähne, Acta.Cryst.34, 3616 (1978)
- 175) I.S.Iotte, N.A.Filippova und Z.Y.Khavin, Z.Obse.Chim.24, 702 (1954); C.A. 49, 5481 (1955)
- 176) M.Z.Barakat, S.K.Schab und M.M.El-Sadr, J.Chem.Soc. 1958, 901
- 177) H.J.Teuber und M.Hasselbach, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 92, 674 (1959)
- 178) P.Grünanger, in: Houben-Weyl 7/3b, S. 237
- 179a) A.Rieker und H.Kessler, Tetrahedron 23, 3723 (1967)
- 179b) H.Kessler, Tetrahedron 24, 1857 (1968)
- 179c) P.B.Baker, V.R.Holland und B.C.Sounders, Tetrahedron 29, 85 (1973)

- 180) M.Tashiro und G.Fukuta, *Synthesis* 1979, 602
- 181) M.Tashiro, O.Fukuta und H.Yoshiya, *Synthesis* 1979, 988
- 182) M.Kohn und S.Sußmann, *Monatshefte für Chem.* 46, 577 (1925)
- 183) Th.Zinke, *Liebigs Ann.Chem.* 341, 309 (1905)
- 184) M.Kohn und S.Straßmann, *Monatshefte für Chem.* 45, 603 (1924)
- 185) Th.Zinke und W.Klostermann, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.* 40, 674 (1907)
- 186a) V.Caló, F.Ciminale, L.Lopez und P.E.Todesco, *J.Chem. Soc (C)* 1971, 3652
- 186b) V.Calo, F.Ciminale, L.Lopez, F.Naso und P.E.Todesco, *J.Chem.Soc.Perkin I*, 1972, 2567
- 187a) G.J.Fox, G.Hallas und J.D.Hepworth, *Org.Synthesis* 53, 1822 (1973)
- 187b) G.J.Fox und K.N.Paskins, *Org.Synthesis* 55, 20 (1976)
- 187c) G.S.Kukes, N.N.Bubnov, A.I.Proket'ev, S.P.Solodovnikov, A.A.Volodkin, G.A.Nikiforov und V.V.Eishov, *C.A.* 78, 135207 (1973)
- 188) T.Kato und I.Ichinose, *J.Chem.Soc.Perkin Trans I*, 1980 1051
- 189) E.Wassermann, *J.Am.Chem.Soc.* 96, 1965 (1974)
- 190) V.D.Parker, *J.Am.Chem.Soc.* 94, 4749 (1972)
- 191a) L.Horner und H.Lang, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.* 89, 2768 (1956)
- 191b) W.Spietschka, *Liebigs Ann.Chem.* 597, 1 (1954)

- 192) L.Horner und K.Sturm, Liebigs Ann.Chem. 597, 1 (1955)
- 193) L.Horner und K.Sturm, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 88, 329 (1955)
- 194) F.Kehrmann und M.Cordone, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 46, 3009 (1913)
- 195) W.Spitschka, Liebigs Ann.Chem. 591, 69 (1954)
- 196) H.Ulrich und P.Richter, in: Houben-Weyl 7/3a, S.469
- 197) H.W.Wanzlick und U.Jahnke, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 101, 3744 (1968)
- 198) H.W.Wanzlick, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 92, 3006 (1959)
- 199) H.W.Wanzlick, Angew.Chem. 72, 581 (1960)
- 200a) H.W.Wanzlick, R.Gritzky und H.Heideprim, Ber.Dtsch.Chem. Ges. 96, 305 (1963)
- 200b) H.W.Wanzlick, M.Lehmann-Horchler, S.Mohrmann, R.Gritzky, H.Heideprim und B.Pankow, Angew.Chem. 76, 313 (1964); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 3, 401 (1964)
- 200c) W.Foerst, Neuere Methoden der präparativen org.Chem., Bd.4, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr. 1966
- 201) E.Pelizzetti, E.Mentasti und E.Pramauro, J.Chem.Soc. (Perkin II) 1976, 1651
- 202a) J.H.Mason, J.Chem.Soc. 1950, 1276
- 202b) D.Richter und H.Blaschko, J.Chem.Soc. 1937, 601
- 203) R.H.Heacock, Chem.Rew. 59, 181 (1959)
- 204) R.A.Heacock, O.Hutzinger, B.D.Scott, J.W.Daly und B.Witkop, J.Am.Chem.Soc. 85, 1825 (1963)

- 205) K.Balenović, N.Bregant und I.Perina, Synthesis 1973,
172
- 206) siehe 140), S.302
- 207) siehe 36), S. 148
- 208) L.F.Fieser und M.Fieser, J.Am.Chem.Soc. 57, 491 (1935)
- 209) G.Casini, F.Claudi, M.Grifantini und S.Martelli,
Gazzetta Chimica Italiana 1974, 377
- 210) H.J.Kallmayer und K.H.Seyfang, Arch.Pharm (Weinheim)
313, 603 (1980)
- 211) G.Schill, U.Keller und H.Fritz, Ber.Dtsch.Chem.Ges.
116, 3675 (1983)
- 212) G.Schill und L.Tafelmair, Synthesis 1971, 546
- 213) M.S.C.Flett, J.Chem.Soc. 1948, 1441
- 214) M.Margoshes, F.Fillwalk und V.A.Fassel, J.Chem.Phys.
25, 135 (1956)
- 215) D.P.Stevenson, H.D.Burnham und U.Schomaker, J.Am.Chem.
Soc. 61, 2922 (1939)
- 216) S.Patai, The Chemistry of the quinonoid Compounds,
John Wiley & Sons, London u.a. 1974
- 217) S.Kulpe, Angew.Chem. 93, 283 (1981)
- 218) W.Gauss, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 91, 2216 (1958)
- 219) A.N.Makarova, Zh.Org.Khim.1, 2159 (1965); C.A. 64
11118 (1966)

- 220) V.R.Hurtley und S.Smiles, J.Chem.Soc (London). 1927, 534
- 221) R.Gompper und E.Kutter, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 98, 2825
(1965)
- 222) K.W.Schick, Dissertation, Universität München 1968
- 223) B.Fröhlisch und P.Bürgle, Liebigs Ann.Chem. 701, 58
(1967)
- 224) K.Dietz, H.J.Keller, D.Nöthe und D.Wehe, J.Am.Chem.Soc.
104, 7581 (1982)
- 225) C.Bülov und W.Sicherer, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 34, 2368 (1901)
- 226) A.Butenandt, Angew.Chem. 69, 16 (1957)
- 227) H.Brockmann u H.Muxfeldt, Angew.Chem. 68, 69 (1956)
- 228) J.Gripenberg, E.Honkanen und O.Patoharju, Chem. and Ind.
1956, 1505
- 229) R.L.Mital und S.K.Jain, J.Chem.Soc (C), 1971, 1875
- 230) J.A.Vanallan und G.A.Reynolds, Polynuclear Heterocycles
cycles, 1963, 1019
- 231) J.A.Vanallan, R.E.Adel und G.A.Reynolds, J.Am.Chem.Soc.
31, 62 (1966)
- 232a) W.Bunge in: Methoden der organischen Chemie (Houben-
Weyl-Müller), 4.Aufl., Bd.I/2, S.765 ff, VEB Deutscher
Verlag der Wissenschaften, Berlin 1975
- 232b) P.W.Schenk, R.Steudel und G.Brauer in: Handbuch der
Präparativen Anorganischen Chemie, Herausg. G.Brauer,
3.Aufl., S.50 ff, FerdEnke Verlag, Stuttgart 1975

Lebenslauf

Nesrin Sengüler

14.11.1953 Geboren in Istanbul/Türkei als Tochter des
Brauerhelfers Serif Sengüler und seiner Frau
Nedime, geb. Gündüz

1960 Eintritt in die Volsschule in Istanbul

1965 Übertritt in die Mittelschule in Istanbul

1968 Übertritt in das Gymnasium in Istanbul

1971 Reifeprüfung

1972 Übertritt in das Studienkolleg in München

1973 Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig-
Maximilians-Universität in München

1976 Diplom-Chemiker-Vorprüfung

1978 Mündlicher Teil der Diplom-Chemiker-Haupt-
prüfung

1979 Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung
von Prof. Dr. Rudolf Gompper

seit
01.01.1980 Anfertigung der Doktorarbeit unter Anleitung
von Prof. Dr. Rudolf Gompper

01.01.1980- Tätigkeit als wissenschaftliche "Hilfskraft"

31.12.1983

